

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BOLOGNA

**DOTTORATO DI RICERCA IN CHIMICA INDUSTRIALE
(XX Ciclo)**

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE E DEI MATERIALI

**SVILUPPI DI CATALIZZATORI
PER L'ABBATTIMENTO DI NO_x
IN PRESENZA DI OSSIGENO**

TESI DI DOTTORATO

Presentata da:

DOTT. MASSIMILIANO LIVI

Coordinatore:

CHIAR.MO PROF. LUIGI ANGIOLINI

Relatore:

PROF. GIUSEPPE FORNASARI

Correlatore:

CHIAR.MO PROF. ANGELO VACCARI

SETTORE CHIM 04 (esame finale 2008)

Al mio unico amore Damaris,

Aforismi

**TUTTO È VELENO,
NIENTE È VELENO,
SOLO LA DOSE FA IL VELENO.**

PARACELSUS

**NULLA SI CREA,
NULLA SI DISTRUGGE,
TUTTO SI TRASFORMA.**

ANTOINE LAVOISIER

OGNI SCIENZA CHIUDE IN FONDO A SÉ IL DUBBIO.

EMILE VERHAEREN

**LA SCIENZA SENZA LA RELIGIONE È ZOPPA,
LA RELIGIONE SENZA LA SCIENZA È CIECA.**

ALBERT EINSTEIN

**L'IMMAGINAZIONE È PIÙ IMPORTANTE DELLA
CONOSCENZA.**

DAMARIS F. TALDO

LA SCIENZA DI OGGI È LA TECNOLOGIA DI DOMANI.

ANONIMO

Parole Chiave

NO_x Storage Reduction (NSR)

Pt

Metalli alcalino terrosi

Meccanismo di riduzione con H₂

Formazione di NH₃

INDICE

1. OBIETTIVI DELLA RICERCA	1
2. INTRODUZIONE	5
2.1 L'ATMOSFERA	3
2.2 INQUINAMENTO ATMOSFERICO	10
2.2.1 Lo SMOG	13
2.2.2 INQUINANTI PRIMARI DELLA COMBUSTIONE	21
2.3 INQUINAMENTO DEGLI OSSIDI DI AZOTO	27
2.3.1 CARATTERISTICHE DEGLI OSSIDI DI AZOTO	27
2.3.2 EFFETTI DEGLI NO _x SULLA SALUTE	29
2.3.3 Lo SMOG FOTOCHIMICO	31
2.3.4 IL BUCO DELL'OZONO	37
2.3.5 NEBBIE E PIOGGE ACIDE	44
2.3.6 EFFETTO SERRA	49
2.4 NORMATIVA SULL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO	56
2.4.1 NORMATIVE SUI COMBUSTIBILI	56
2.4.2 NORMATIVE SULLE EMISSIONI DEGLI AUTOVEICOLI	60
2.4.3 RIDUZIONE DELLE EMISSIONI DI CO ₂	66
2.4.4 COMBUSTIBILI ALTERNATIVI	67
2.4.5 VEICOLI ALTERNATIVI	68
2.5 TECNOLOGIE DI CONTROLLO DELLE EMISSIONI	76
2.5.1 IL CATALIZZATORE	81

2.6 NUOVE TECNOLOGIE	91
2.6.1 RIDUZIONE DELLE EMISSIONI DURANTE LO “START-UP” DEL MOTORE	91
2.6.2 CATALIZZATORI PER COMBUSTIBILI ALTERNATIVI	94
2.6.3 DIAGNOSI A BORDO DELLE MARMITTE CATALITICHE (OBD)	95
2.7 LEAN-DeNO_x	98
2.7.1 RIDUZIONE CATALITICA SELETTIVA DEGLI NO_x (SCR)	99
2.7.2 NO_x STORAGE REDUCTION	103
2.7.3 CATALIZZATORI PER PARTICOLATO	104
3 RASSEGNA BIBLIOGRAFICA	111
3.1 CATALIZZATORI TIPO “TOYOTA”	112
3.2 MECCANISMO NSR	114
3.2.1 OSSIDAZIONE DELL’NO	115
3.2.2 MECCANISMO DI ACCUMULO	117
3.2.3 METALLI ALCALINI E ALCALINO-TERROSI	124
3.2.4 EFFETTO DELLA COMPOSIZIONE DEL GAS	129
3.2.5 AGENTE RIDUCENTE	132
3.2.6 PRODOTTI DELLA RIDUZIONE	134
3.2.7 DISATTIVAZIONE DA SO₂	140
3.3 CATALIZZATORI NANOPARTICELLARI	145
3.3.1 PREPARAZIONE DI NANOPARTICELLE METALLICHE	145

3.4 ABBATTIMENTO DI NO_x E SO_x CON CATALIZZATORI OTTENUTI DA PRECURSORI IDROTALCITICI	148
3.4.1 STRUTTURA E PROPRIETÀ DELLE IDROTALCITI O DEGLI OSSIDI MISTI DA ESSE DERIVATI	148
3.4.2 APPLICAZIONI NELLA DECONTAMINAZIONE DELL'ARIA	153
3.5 RIASSUNTO DELL'ATTIVITÀ PRECEDENTE	157
3.5.1 CATALIZZATORI OTTENUTI DA PRECURSORI IDROTALCITICI	157
3.5.2 RUOLO DELLA COMPOSIZIONE	158
3.5.3 ANALISI FT-IR	161
3.5.4 TRATTAMENTO IDROTERMALE	175
4. PARTE SPERIMENTALE	179
4.1 SUPPORTI UTILIZZATI	179
4.2 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI	179
4.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	181
4.3.1 XRD	182
4.3.2 DETERMINAZIONE DELL'AREA SUPERFICIALE	185
4.3.3 DETERMINAZIONE DELLA POROSIMETRIA	186
4.3.4 DETERMINAZIONE DELLA DISPERSIONE METALLICA	187
4.3.5 ANALISI TPR/O	188
4.4 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO	190
4.5 STRUMENTAZIONE	191
4.5.1 SPETTROMETRO DI MASSA A QUADRUPOLO	191
4.5.2 CHEMILUNINESCENZA	195

4.6 PROVE CATALITICHE	197
4.6.1 METODOLOGIA UTILIZZATA	197
4.6.2 MISURA DELL'ATTIVITÀ CATALITICA	198
5. RISULTATI E DISCUSSIONE	201
5.1 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	201
5.1.1 CATALIZZATORI A BASE DI PT NANOPARTICELLARE	202
5.1.2 ANALISI DIFFRATTOMETRICA DEI CATALIZZATORI A BASE DI PT NANOPARTICELLARE (XRD)	203
5.1.3 ANALISI TPR-O DEI CATALIZZATORI A BASE DI PT NANOPARTICELLARE	208
5.1.4 CATALIZZATORI A BASE DI PT COMPLESSO AMMONIACALE	209
5.1.5 ANALISI DIFFRATTOMETRICA DEI CATALIZZATORI A BASE DI PT AMMONIACALE (XRD)	210
5.1.6 ANALISI TPR-O DEI CATALIZZATORI A BASE DI PT AMMONIACALE	211
5.1.7 CATALIZZATORI A BASE DI OSSIDO MISTO Mg(Al)O	216
5.1.8 ANALISI DIFFRATTOMETRICA DEI CATALIZZATORI A BASE DI OSSIDO MISTO Mg(Al)O	217
5.1.9 ANALISI TPR-O DEI CATALIZZATORI A BASE DI OSSIDO MISTO Mg(Al)O	218
5.2 REATTIVITA' DEI DIFFERENTI CATALIZZATORI	221
5.2.1 ATTIVITÀ CATALITICA IN ASSENZA DI CO ₂	221

5.2.2 ATTIVITÀ CATALITICA IN PRESENZA DI CO₂	229
5.2.3 RESISTENZA ALL'AVVELENAMENTO CON SO₂	235
5.2.3 CAPACITÀ DI ACCUMULO E RIGENERABILITÀ DEI CATALIZZATORI IN ASSENZA DI CO₂	238
5.2.5 CAPACITÀ DI ACCUMULO E RIGENERABILITÀ DEI CATALIZZATORI IN PRESENZA DI CO₂	247
5.2.6 EFFETTO DEL TEMPO DI RIDUZIONE IN CICLI OSSIDANTI E RIDUCENTI IN ASSENZA CO₂	251
5.2.7 EFFETTO DEL TEMPO DI RIDUZIONE IN CICLI OSSIDANTI E RIDUCENTI IN PRESENZA CO₂	263
5.2.8 ATTIVITÀ CATALITICA IN PRESENZA DI CO₂ E H₂O	267
5.3 IPOTESI DI MECCANISMO	270
6. CONCLUSIONI	273
7. BIBLIOGRAFIA	276

1 OBIETTIVI

Il traffico veicolare è la principale fonte antropogenica di NO_x , idrocarburi (HC) e CO e, dato che la sostituzione dei motori a combustione interna con sistemi alternativi appare ancora lontana nel tempo, lo sviluppo di sistemi in grado di limitare al massimo le emissioni di questi mezzi di trasporto riveste un'importanza fondamentale. Sfortunatamente non esiste un rapporto ottimale aria/combustibile che permetta di avere basse emissioni, mentre la massima potenza ottenibile dal motore corrisponde alle condizioni di elevata formazione di CO e HC.

Gli attuali sistemi di abbattimento permettono il controllo delle emissioni da sorgenti mobili tramite una centralina che collega il sistema di iniezione del motore e la concentrazione di ossigeno del sistema catalitico (posto nella marmitta) in modo da controllare il rapporto aria/combustibile (Fig. 1.1).

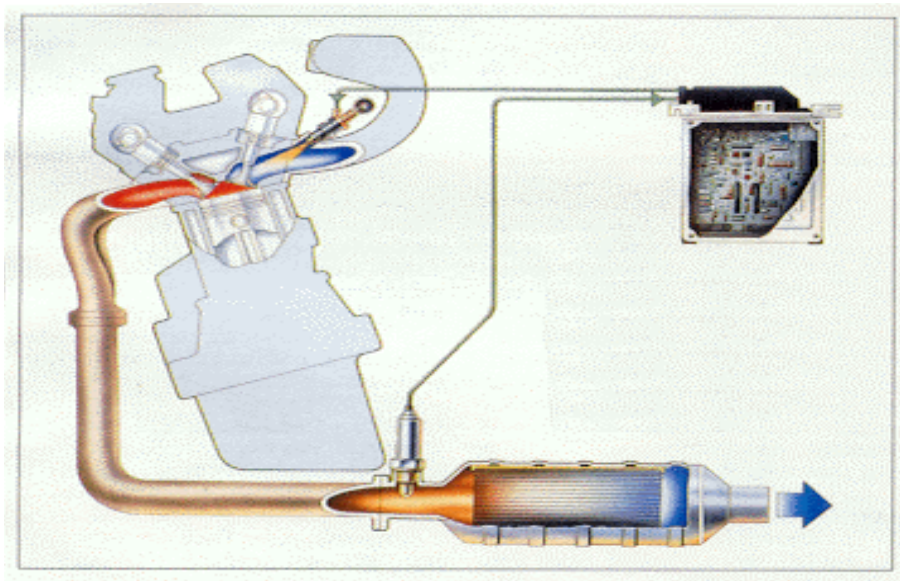


Fig. 1.1 Schema motore-marmitta catalitica-centralina elettronica.

Le marmitte catalitiche per motori a benzina utilizzano catalizzatori “three way” a base di Pt/Rh supportati su ossidi (allumina, zirconia e ceria), che, dovendo operare con un rapporto quasi stechiometrico combustibile/comburente, comportano una minore efficienza del motore e consumi maggiori del 20-30% rispetto alla combustione in eccesso di ossigeno. Inoltre, questa tecnologia non

può essere utilizzata nei motori diesel, che lavorano in eccesso di ossigeno ed utilizzano carburanti con un tenore di zolfo relativamente elevato.

In questi ultimi anni è cresciuto l'interesse per il controllo delle emissioni di NO_x da fonti veicolari, con particolare attenzione alla riduzione catalitica in presenza di un eccesso di ossigeno, cioè in condizioni di combustione magra. Uno sviluppo recente è rappresentato dai catalizzatori tipo "Toyota" che sono basati sul concetto di accumulo e riduzione (storage/reduction), nei quali l' NO viene ossidato ed accumulato sul catalizzatore come nitrato in condizioni di eccesso di ossigeno. Modificando poi per brevi periodi di tempo le condizioni di alimentazione da ossidanti (aria/combustibile $> 14,7$ p/p) a riducenti (aria/combustibile $< 14,7$ p/p) il nitrato immagazzinato viene ridotto a N_2 e H_2O . Questi catalizzatori sono però molto sensibili alla presenza di zolfo e non possono essere utilizzati con i carburanti diesel attualmente in commercio.

Obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di ottimizzare e migliorare la comprensione del meccanismo di reazione dei catalizzatori "storage-reduction" per l'abbattimento degli NO_x nelle emissioni di autoveicoli in presenza di un eccesso di ossigeno.

Lo studio è stato inizialmente focalizzato sulle proprietà dei precursori del Pt, fase attiva nei processi di storage-reduction, sulla composizione della fase di accumulo (Ba, Mg ed una loro miscela equimolare) e del supporto ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$).

E' stata effettuata una dettagliata caratterizzazione chimico-fisica dei materiali preparati tramite analisi a raggi X (XRD), area superficiale, porosimetria, analisi di dispersione metallica, analisi in riduzione e/o ossidazione in programmata di temperatura (TPR-O), che ha permesso una migliore comprensione delle proprietà dei catalizzatori.

Vista la complessità delle miscele gassose reali, sono state utilizzate, nelle prove catalitiche di laboratorio, alcune miscele più semplici, che tuttavia potessero rappresentare in maniera significativa le condizioni reali di esercizio.

Il comportamento dei catalizzatori è stato studiato utilizzando differenti miscele sintetiche, con composizioni che permettessero di comprendere meglio il meccanismo. L'intervallo di temperatura in cui si è operato è compreso tra 200-450°C.

Al fine di migliorare i catalizzatori, per aumentarne la resistenza alla disattivazione da zolfo, sono state effettuate prove alimentando in continuo SO_2 per verificare la resistenza alla disattivazione in funzione della composizione del catalizzatore.

Inoltre, per comprendere meglio il meccanismo della riduzione, i catalizzatori sono state sottoposti a prove che ne determinassero la capacità di accumulo complessiva di NO_x e la rigenerabilità, verificato le specie prodotte.

Infine, si è migliorata la comprensione del ruolo svolto dalla concentrazione dell'agente riducente e dell'effetto della durata della fase riducente.

Le differenti prove catalitiche e le differenti alimentazioni hanno permesso di ipotizzare il meccanismo della reazione di riduzione, mediante l'analisi dei fattori coinvolti e dei prodotti ottenuti.

2 INTRODUZIONE

2.1 L'ATMOSFERA

La parola atmosfera (dal greco ατμός "vapore" e σφαίρα "sfera") designa l'involucro gassoso che avvolge un pianeta o in generale un corpo celeste. La Terra ha una atmosfera complessa e divisa in più strati, che in ordine di altezza sono: Troposfera, Stratosfera, Mesosfera, Termosfera, Esosfera (Fig. 2.1). Il 99% dell'atmosfera terrestre si trova entro i primi 30 Km dalla superficie, ci protegge dalle radiazioni ultraviolette, dall'impatto delle particelle ad alta energia provenienti dallo spazio e da escursioni termiche che potrebbero rendere impossibile qualsiasi condizione ambientale.

L'atmosfera si compone di un mix di gas presenti con diverse concentrazioni: si hanno gas classificati come permanenti, in quanto la loro concentrazione non ha esibito significative variazioni da quando sono disponibili dati sperimentali, ed i gas classificati come variabili che, al contrario, partecipando ad una vasta serie di reazioni chimiche con altri gas e particelle presenti in atmosfera, esibiscono variazioni sensibili su archi di tempo molto brevi.

Alla prima categoria appartengono l'azoto, l'ossigeno, l'argon e l'anidride carbonica; alla seconda appartengono invece l'ozono (0-0,07 ppm in prossimità della superficie terrestre), il vapore acqueo (1-3 ppm fra 20 e 30 km), il biossido di zolfo e il biossido di azoto. Molti dei fenomeni che avvengono nell'atmosfera terrestre possono essere classificati per tipologia e quota, esistono inoltre forti correlazioni fra proprietà chimico-fisiche dei fenomeni e l'altitudine. Per questo motivo è possibile tracciare una naturale stratificazione dell'atmosfera dove ciascuno strato rappresenta un'ipotetica sfera che circonda il globo terrestre caratterizzata da composizione, caratteristiche termiche e termodinamiche, tipologie di interazione con la radiazione solare mediamente omogenee. Con riferimento alla fig. 2.1 è indicata la successione di tali strati: troposfera (fino a 10 km circa) tropopausa (da 10 a 15 km), stratosfera (fino a 50 km), stratopausa (attorno ai 50 Km), mesosfera (fino ad 80 km), ionosfera (fino a 300 km), termosfera (fino a 500 Km).

La troposfera è lo strato dell'atmosfera terrestre a diretto contatto con il pianeta ed è lo strato in cui si verificano quasi tutti i fenomeni meteorologici (le turbolenze possono estendersi fino alla porzione inferiore della stratosfera) ospitando l'80% della massa d'aria ed il 99% del vapore acqueo contenuto nell'atmosfera terrestre. L'altezza della troposfera è variabile e va da un minimo di circa 8 chilometri in corrispondenza dei poli ad un massimo di circa 18 chilometri in corrispondenza dell'equatore. L'aria della troposfera è riscaldata dalla superficie terrestre ed ha una temperatura media globale di 15°C al livello del mare, che diminuisce con l'altitudine (0,65°C ogni 100 m di quota) fino ai circa -60°C della tropopausa. L'altezza varia anche stagionalmente essendo maggiore nei mesi estivi e minore in quelli invernali.

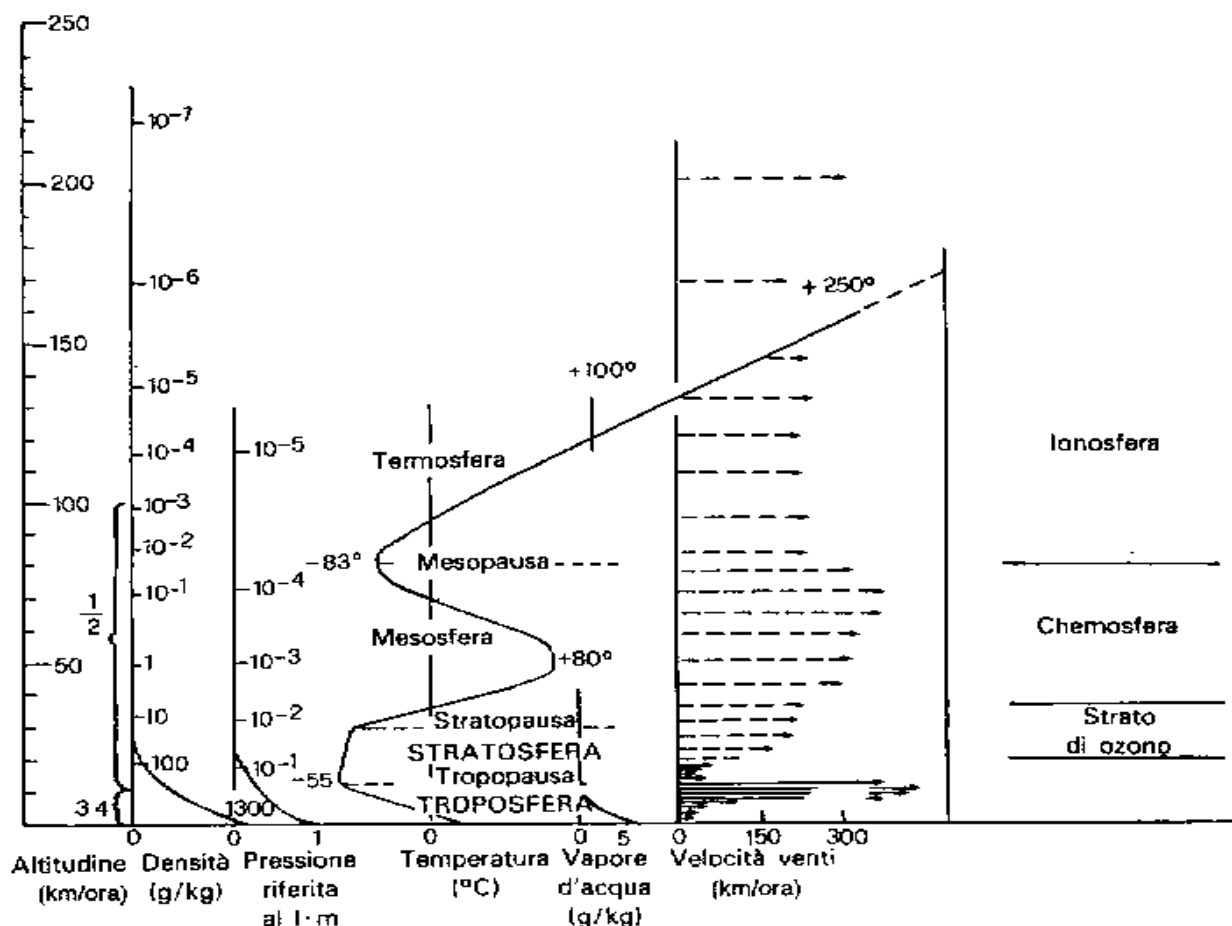


Fig. 2.1 Atmosfera: variazione con l'altitudine della densità, temperatura, umidità (vapore) e pressione atmosferica [1].

La concentrazione di vapore acqueo oltre che diminuire con l'aumentare della quota varia anche con la latitudine e sarà massima all'equatore, dove può superare il 3%, e diminuisce andando verso le regioni polari dove sarà minima.

La tropopausa è un sottile strato a temperatura costante (circa -55°C) che separa la troposfera dalla stratosfera.

La stratosfera si estende, partendo da una quota base variabile in base alla latitudine, a circa 50 chilometri di altitudine. La stratosfera è una sorta di barriera alla penetrazione dei moti verticali della troposfera anche se alcuni rimescolamenti sono possibili in certe regioni delle medie latitudini nei mesi primaverili ed invernali. Questi scambi modificano la posizione dei Jet Stream, le correnti in cui le velocità superano i 100 nodi (185 Km/h).

Nella stratosfera la temperatura dell'aria rimane relativamente costante fino ad un'altitudine di 25 chilometri, quindi aumenta gradualmente fino a raggiungere il valore di circa 0°C . La regolazione termica della stratosfera, visto che il vapore acqueo presente è scarso, è gestita da uno strato di ozono localizzato ad un'altitudine compresa fra i 20 ed i 30 chilometri. Le molecole di ozono assorbono le radiazioni ultraviolette, aventi una lunghezza d'onda compresa fra 290 nm e 320 nm e dannose per la vita perché possono essere assorbite dagli acidi nucleici nelle cellule, convertendole in energia cinetica che provoca il riscaldamento della stratosfera.

Approssimativamente è stato stimato che il 90% dell'ozono presente in atmosfera si trova nella stratosfera.

La mesosfera si estende approssimativamente dai 50 ai circa 80 chilometri di altitudine ed è caratterizzata dalla graduale diminuzione della temperatura che raggiunge il suo minimo (-83°C) all'altitudine di 80 chilometri, grazie alle trascurabili concentrazioni di ozono e di vapore acqueo. Con l'aumentare della distanza dalla superficie della Terra la composizione chimica dell'aria diventa fortemente dipendente dall'altitudine e l'atmosfera si arricchisce di gas leggeri (He e H_2). A grandi altitudini i gas residui cominciano a stratificarsi in base alla loro massa molecolare sotto l'azione della forza gravitazionale. In questo strato hanno origine le stelle cadenti, cioè i piccoli meteoriti che di solito non riescono a raggiungere la superficie terrestre perché bruciano prima di raggiungere la Terra, lasciando scie luminose. Oltre la mesopausa, alla quota di circa 100 Km, l'aria è

tanto rarefatta da non opporre una resistenza tangibile al moto dei corpi e diventa possibile il moto orbitale. Per questo motivo, in astronautica la mesopausa viene considerata il confine con lo spazio essendo uno strato di transizione fra la mesosfera e la termosfera.

La termosfera si estende approssimativamente dagli 80 chilometri ed è caratterizzata da un graduale aumento della temperatura, che raggiunge i 1200°C, dovuto all'assorbimento della intensa radiazione solare da parte delle molecole di ossigeno che assieme all'azoto, ad un'altitudine di 100-200 Km, è ancora il principale componente. La composizione chimica ha una predominanza di azoto e ossigeno, ma cambia sempre più con l'altitudine: a circa 550 Km di quota, questi due gas cessano di essere i componenti principali dell'atmosfera, e vengono spodestati da elio e idrogeno.

La termosfera assieme alla porzione più esterna della mesosfera costituisce la ionosfera, una zona in cui i gas sono allo stato di ioni (particelle con carica elettrica per aver perso o acquistato elettroni). Queste particelle ionizzate sono molto importanti per le telecomunicazioni in quanto hanno la capacità di riflettere al suolo le onde radio provenienti dalla Terra in una direzione diversa da quella di provenienza. La termosfera è anche sede del fenomeno delle aurore polari.

L'esosfera è la regione più distante dalla superficie della Terra e la zona di transizione tra l'atmosfera terrestre e lo spazio interplanetario. La termosfera e l'esosfera insieme costituiscono l'alta atmosfera che contiene anche la magnetosfera che sul lato illuminato della Terra raggiunge un'altezza di circa 64.000 Km. La magnetosfera contiene le fasce di Van Allen che si interrompono in corrispondenza delle zone polari. La magnetosfera intercetta e devia le radiazioni ionizzanti altrimenti dannose per gli esseri viventi. La temperatura media dell'esosfera è di circa 700°C anche se l'escursione termica fra il periodo in cui si ha il minimo irraggiamento solare (circa 300°C) e quello in cui si ha il maggior irraggiamento solare (circa 1700°C) è molto alta.

La parola Troposfera deriva dal greco "Tropos" che significa variazione, proprio perché all'interno di questa sfera troviamo i maggiori valori di pressione e densità. La troposfera è il luogo della vita sia per la flora sia per la fauna che ne utilizzano alcuni dei gas per vivere.

La composizione naturale della troposfera è descritta dalla tabella 2.1 [2].

Componenti	Concentrazione (% volume)	Massa (t * 10 ⁹)	Componenti	Concentrazione (% volume)	Massa (t * 10 ⁹)
N ₂	78,1	3.920.000	H ₂	5 x 10 ⁻⁵	0,19
O ₂	20,9	1.200.000	N ₂ O	2,8 x 10 ⁻⁵	1,95
Ar	0,934	73.000	CO	1 x 10 ⁻⁵	0,5
CO ₂	0,0330	2.300	Xe	9 x 10 ⁻⁶	
Ne	0,00182	65	O ₃	4 x 10 ⁻⁶	0,2
He	5,2 x 10 ⁻⁴	3,8	NO ₂	2 x 10 ⁻⁶	0,018
CH ₄	1,6 x 10 ⁻⁴	3,7	NH ₃	6 x 10 ⁻⁷	
Kr	1,1 x 10 ⁻⁴	15,2	SO ₂	2 x 10 ⁻⁷	0,060

Tab. 2.1 *Composizione dell'aria secca nella Troposfera.*

Ogni variazione delle concentrazioni riportate in Tab. 2.1 prende il nome di **contaminazione**; nel linguaggio comune però questa parola è stata sostituita con il termine **inquinamento** che riguarda sia una aggiunta di sostanze estranee all'elenco sopra riportato sia la presenza o una combinazione di contaminanti in quantità e/o con persistenza tali che possono causare, direttamente o indirettamente, un effetto nocivo misurabile agli esseri umani, agli animali e alle piante o interferire con il godimento della vita e dei beni. Anche in questa tesi per semplicità si parlerà di inquinanti.

Uno dei principali componenti è il vapore acqueo, che attraverso i processi di cambiamento (condensazione ed evaporazione) rilascia grandi quantità di energia che sono la sorgente primaria di alcuni processi atmosferici (ad esempio gli uragani). Il vapore acqueo inoltre è un gas serra in grado di trattenere la radiazione infrarossa emessa dalla Terra.

L'anidride carbonica (CO₂), nonostante sia presente in piccole quantità, ha due funzioni importanti la prima delle quali è la fotosintesi clorofilliana delle piante che la utilizzano assieme all'acqua per ricavarne energia e ossigeno. La seconda è legata all'effetto serra che rende vivibile il nostro pianeta riflettendo parte dell'irraggiamento solare e trattenendo parte del calore che altrimenti sarebbe ceduto dalla crosta terrestre nel libero spazio. Se così non fosse infatti le temperature durante la notte sarebbero di molti gradi sotto lo zero (anche -20°C) e di giorno sarebbero al contrario molto alte.

2.2 INQUINAMENTO ATMOSFERICO

La storia dell'inquinamento dell'aria e dei suoi effetti biologici ha origini antiche, tanto che anche le civiltà del passato si sono rese colpevoli di alterazioni ecologiche. Nell'antica Grecia sono diversi gli episodi che testimoniano lo scarso rispetto dell'uomo nei confronti dell'ambiente circostante. Ad Atene, una parte degli scarichi fognari era condotta fuori città attraverso dei canali, mentre il resto delle case che non era collegata alla rete fognaria scaricava per le strade.

Vi erano anche canali a cielo aperto e talvolta gli stessi ruscelli erano utilizzati come scarichi naturali. Tutto ciò procurava seri problemi di inquinamento ambientale: ancora fino al VI secolo a.C. gli Ateniesi potevano infatti bere l'acqua del fiume Eridano, che in seguito divenne però molto inquinato. Nella "Costituzione degli ateniesi" Aristotele, ad esempio, fissa i doveri di dieci sorveglianti della città incaricati di verificare il lavoro degli spazzini, per impedire loro di gettare le immondizie a non meno di 2 Km dalla città, dove altrimenti queste avrebbero finito per inquinare i pozzi necessaria ad una città di 250mila abitanti.

L'aria di Roma invece era pesante; nel 61 d.C. Seneca si esprime in termini di "*gravitas urbis*", il fetore, la fuliggine, la pesantezza dell'aria e la presenza di vapori pestiferi, che rendevano faticosa la respirazione e imbrattavano le candide tuniche, ed Orazio descrive lo sgradevole "*fumus*" che incombeva sulla città sotto forma di spessa cappa. Le attività domestiche erano le fonti principali di contaminazione, ma anche i processi di estrazione dei minerali causarono deturpazioni ambientali notevoli, come nel caso dell'Isola d'Elba.

In Gran Bretagna gli effetti funesti del carbone erano noti fin dal 1200, tanto che il re Edoardo I nominò con l'incarico di migliorare la qualità dell'aria della città una commissione che bandì l'utilizzo del carbone in quanto "pregiudizievole alla salute" (1285). Addirittura intorno al 1310, il problema ambientale (inquinamento da fumi e scarico di detriti durante la costruzione di un mulino ad acqua) venne usato dal re Edoardo II come pretesto di persecuzione politica dei cavalieri Templari.

A Londra nel XIII-XIV secolo erano state promulgate disposizioni tendenti a garantire la qualità dell'aria e alla fine del 1600 si parlava di fumo che "*uccide le*

api ed i fiori, impedendo a nulla di sbocciare”.

Oggi, in Italia l’art. 2 del D.P.R. n. 203 (24/05/1988) per “*inquinamento atmosferico*” intende: “*ogni modificazione della normale composizione o stato fisico dell’aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell’aria; da costituire pericolo ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell’uomo; da compromettere le attività ricreative e gli altri usi legittimi dell’ ambiente; alterare le risorse biologiche e gli ecosistemi ed i beni materiali pubblici e privati*”; si tratta, quindi, di un fattore ben definito dalla legislazione.

I processi naturali possono provocare, soprattutto in scala locale, imponenti immissioni di sostanze in grado di alterare la normale composizione dell’aria: ad esempio le eruzioni vulcaniche, l’attività biologica del terreno, aerosol di origine marina, pollini. Fortunatamente, di norma, essi sono ben distribuiti nel tempo e nello spazio, andando a interessare aree vaste; pertanto, la diluizione che subiscono è tale che raramente costituiscono un problema per l’ambiente.

Gli effetti di cui ci si preoccupa sono ovviamente le modificazioni dell’atmosfera indotte dalle attività umane, che i normali fenomeni naturali di auto-depurazione non riescono a neutralizzare e che possono modificare il clima o l’atmosfera. Ogni attività umana, infatti, rilascia sostanze chimiche che prima o poi confluiscono nella grande discarica che è la biosfera (Fig. 2.2) dove subiscono ulteriori trasformazioni. Dalla microscala individuale (delle piccole attività quotidiane) alla grande scala (della produzione industriale) tutti gli inquinanti contribuiscono a modificare l’ambiente, a condizione che la sostanza sia presente o in concentrazione sufficientemente alta o, se in bassa concentrazione, per un periodo sufficientemente lungo nel tempo.

In figura 2.3 [3] è rappresentata una distribuzione spazio/tempo delle sostanze inquinanti; la maggior parte di queste si riscontrano nella scala locale mentre le specie moderatamente longeve contribuiscono ad inquinamento atmosferico urbano/regionale.

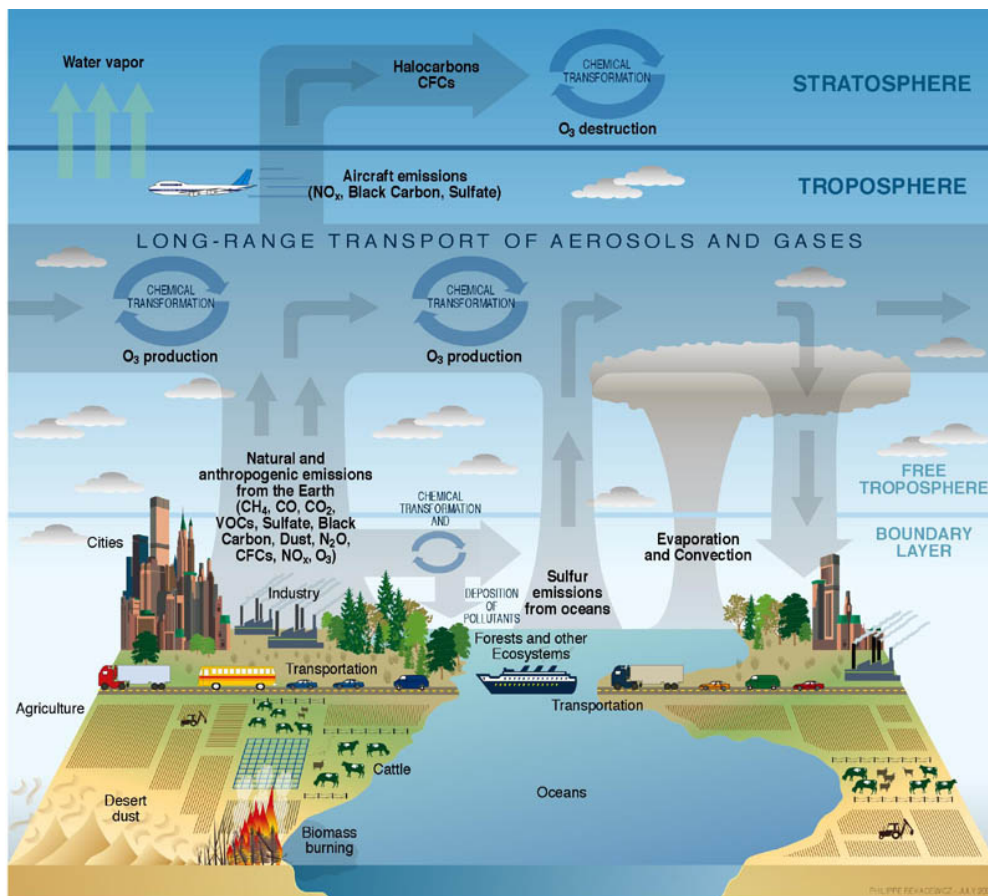


Fig. 2.2 *Processi ed attività che contribuiscono a modificare l'ecosistema.*

Le specie ancora più longeve contribuiscono a variazioni globali (effetto serra, piogge acide, distruzione dello strato di ozono, ecc.). Una scala spazio/tempo può essere così sintetizzata:

- **MICROSCALA** < 1 km, secondi/minuti con alterazioni acute della qualità dell'aria (traffico),
- **PICCOLA SCALA** < 10 km, ore con alterazioni acute della qualità dell'aria date dagli inquinanti primari (sorgenti puntiformi, aree urbane ed industriali),
- **MESOSCALA** 10-100 km, ore-giorni con produzione inquinanti secondari in atmosfera (Ozono troposferico),
- **MACROSCALA** > 100 km con precipitazioni acide, inquinamento transfrontaliero (trasporto e diffusione non omogenei),
- **SCALA GLOBALE** che porta ad effetto serra, assottigliamento strato di ozono stratosferico (alterazioni globali composizione atmosfera),

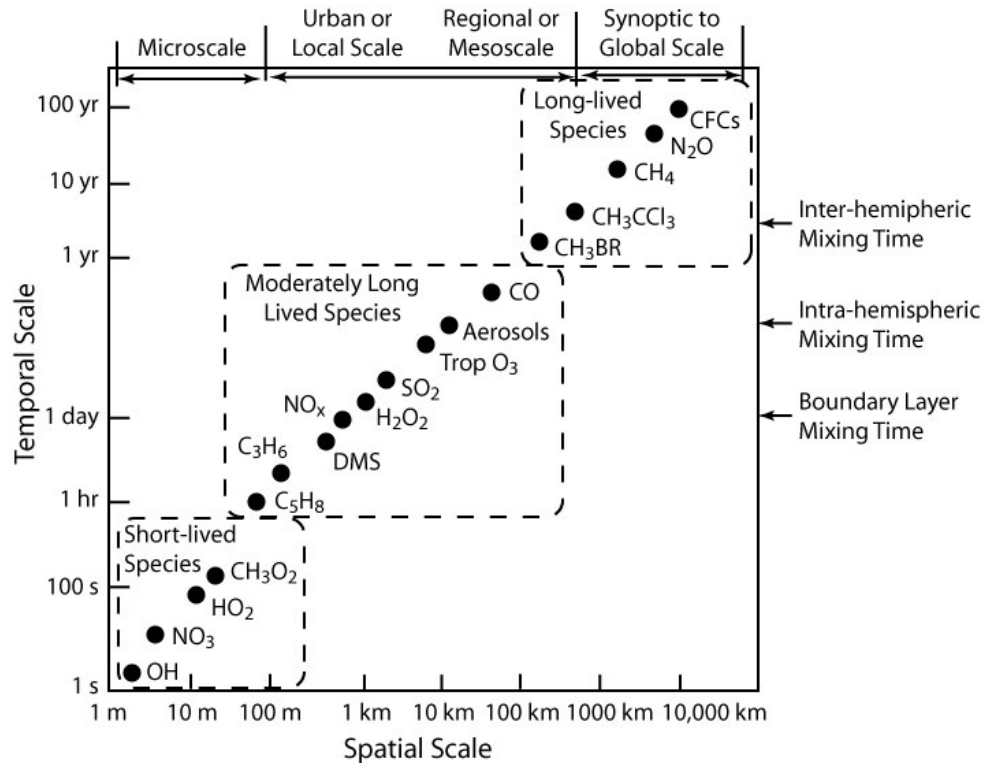


Fig. 2.3 Vita media dell'inquinante in una scala spazio/tempo [3].

2.2.1 Lo SMOG

La parola **smog** nel linguaggio comune viene utilizzata per indicare la quasi totalità dei fenomeni di inquinamento atmosferico o, almeno, quelli di tipo urbano (Fig. 2.4). In realtà, questa forma di contaminazione presenta caratteristiche ben precise, anche se molto variabili, ed è diffusa in moltissime aree. Il termine fu coniato a Londra nel 1905 per descrivere una combinazione di fumo (smoke) e nebbia (fog). Lo smog chimicamente è costituito da complesse miscele di decine di composti, organici e non, che cambiano a seconda della zona geografica ed economica in cui ci troviamo. Lo smog risulta presente in moltissime metropoli e città costituisce un'emergenza ambientale specialmente nelle stagioni calde e quando l'aria è stagnante.

Il ristagno è favorito dall'**inversione termica** (Fig. 2.5): la temperatura dell'aria al di sopra del suolo, in condizioni normali, diminuisce con l'altitudine il calo è pari:

- a circa $6^{\circ}\text{C}/\text{Km}$, se l'aria è satura di umidità,
- a circa $10^{\circ}\text{C}/\text{Km}$, se secca,

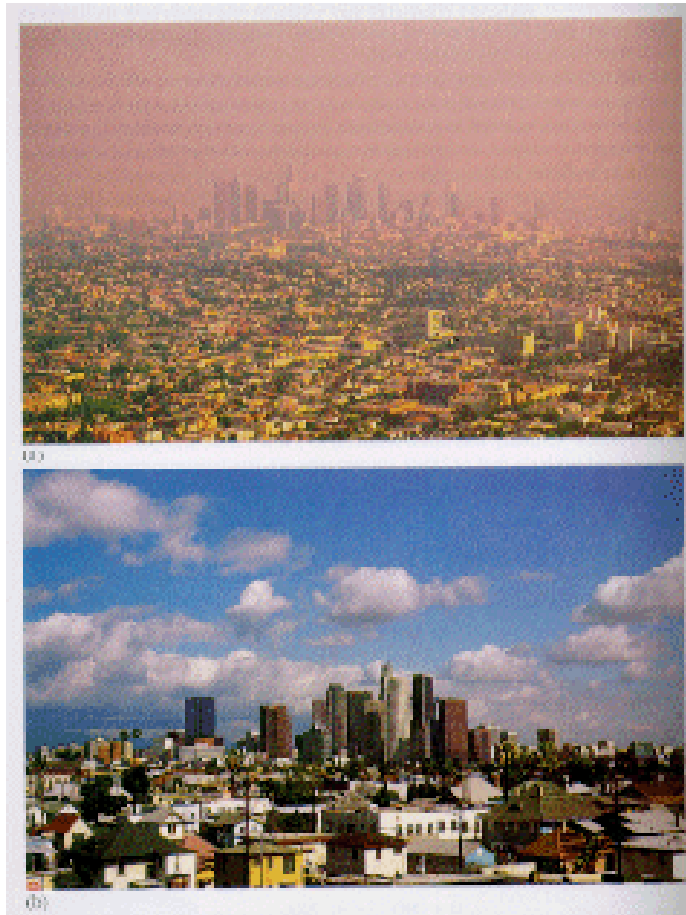


Fig. 2.4 *Los Angeles con lo smog (in alto), ed in un giorno pulito (in basso).*

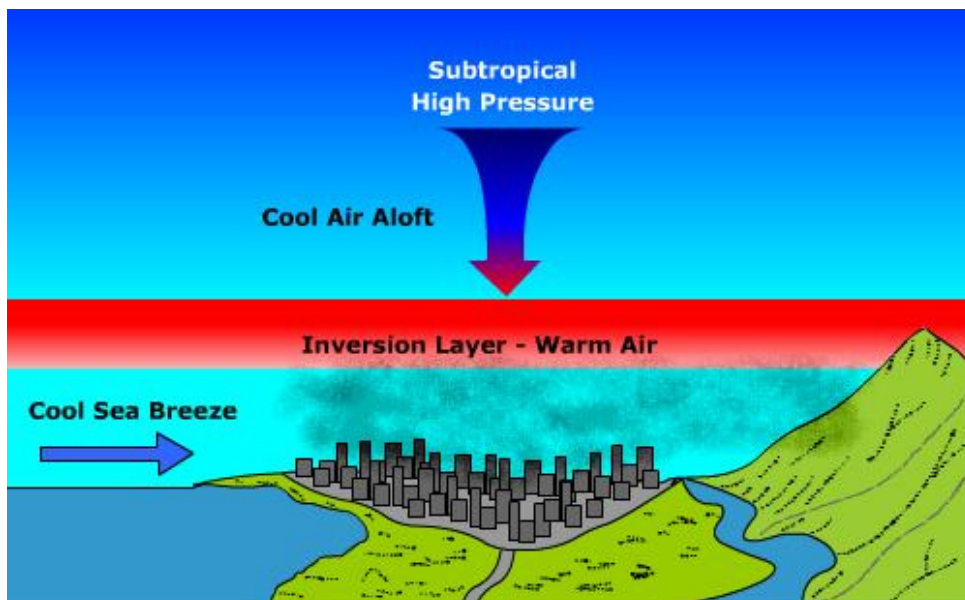


Fig. 2.5 *Rappresentazione dell'inversione termica per una città come Los Angeles.*

Il fenomeno interessa l'atmosfera fino all'altezza di circa 10 Km e deriva dal fatto che il livello più prossimo alla superficie terrestre viene riscaldato dal suolo, si espande e diviene meno denso di quello sovrastante. L'aria calda sale, quindi, attraverso quella fredda, che scende a rimpiazzarla; a sua volta, questa si riscalda e tende a risalire, e così via. Si creano, in questo modo, condizioni di instabilità e gli inquinanti vengono facilmente dispersi.

Talvolta, però, questo normale andamento viene turbato quando, per esempio, uno spessore di aria fredda fluisce a bassa quota e spinge quella più calda a spostarsi a maggiore altitudine. Se ciò si verifica, la sua temperatura decresce dal suolo sino a una certa altitudine, ma oltre questa quota si trovano strati più caldi (cioè di inversione) che costituiscono una sorta di “coperchio” per i sottostanti. In questo modo, i contaminanti immessi nell'atmosfera sono intrappolati nelle quote più basse, non in movimento, e tale situazione può restare stazionaria a lungo, fino a quando, cioè, le condizioni meteorologiche non mutano e lo strato di inversione si rompe.

Un ulteriore aspetto è l'aumentata attività fotochimica, in quanto la luce solare facilita reazioni tra i composti intrappolati, in particolare gli idrocarburi e gli NO_x . Da esse si originano gli inquinanti secondari, alcuni dei quali altamente tossici.

Si parla allora di *smog fotochimico* o *fotosmog*, segnalato per la prima volta nel 1944 nell'area di Los Angeles, e particolarmente evidente nei mesi estivi e durante le ore più calde.

Per comprendere le cause, o pressioni, che determinano una certa situazione ambientale i livelli di qualità, i punti di forza e di debolezza dell'ambiente locale e le soluzioni, o risposte, messe in pratica per il miglioramento della situazione ambientale, viene utilizzato, come modello organizzativo degli elementi fondamentali per l'integrazione delle conoscenze in materia ambientale, lo schema organico denominato “DPSIR” [4]:

- Driving forces, cioè l'origine e le cause generatrici primarie di inquinanti;
- Pressures, come ad esempio le emissioni, gli scarti, i reflui immessi nell'ambiente;
- States, cioè le condizioni del suolo, dell'aria o delle acque;

- Impacts, impatti sulla salute e sul benessere che vengono generati da queste alterazioni su bersagli quali ecosistemi e salute;
- Responses, a indicare le risposte politiche, amministrative, tecnologiche che possono agire sui determinanti, sulle pressioni (limiti emissivi, tecnologie pulite), sullo stato (bonifiche).

Uno schema DPSIR (Fig. 2.6), applicato all'inquinamento, dell'aria si basa su una serie di relazioni causali che raccordano i vari elementi, particolarmente utile per capire gli effetti prodotti dagli interventi, per valutare la necessità/opportunità di pianificare nuove misure, per stabilire priorità di attuazione di provvedimenti concorrenti [4].

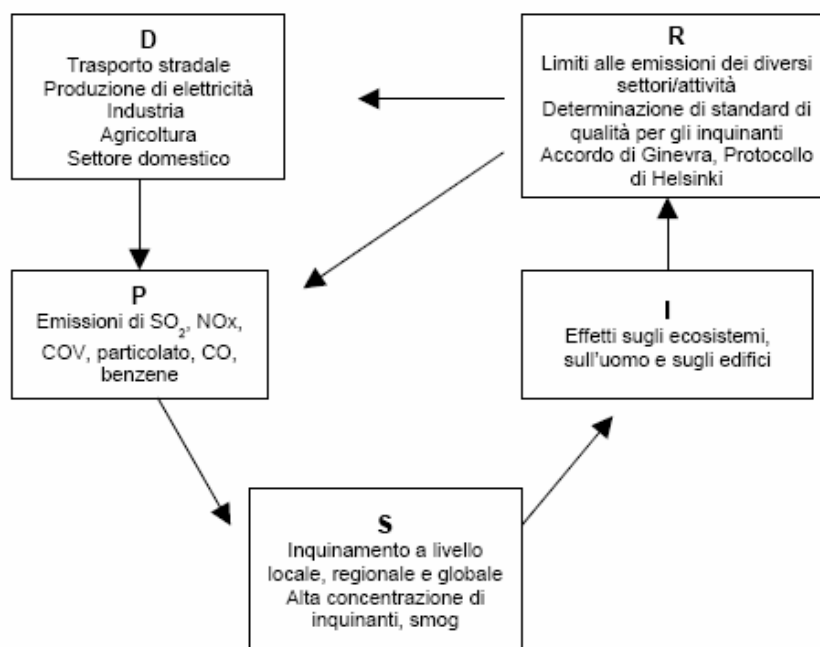


Fig. 2.6 Schema del modello DPSIR sulla qualità dell'aria [4].

Poiché gli esseri umani stanno contaminando da millenni l'aria, non è facile individuarne la composizione "normale". I dati più accettati sono riportati in Tabella 2.1. in essa prevalgono alcune specie chimiche (gas permanenti), la cui concentrazione non cambia apprezzabilmente nel tempo, quali N₂, O₂ e i gas nobili. Altre molecole, seppur presenti in misura estremamente ridotta, possono influenzare notevolmente la qualità della vita sul pianeta.

Diverse sono le possibili classificazioni degli inquinanti atmosferici. In primo luogo, essi si possono trovare nell'atmosfera sia sotto forma gassosa, liquida (vapori) che in forma solida (sospensioni di aerosol vedi Tab. 2.2 [5,6]). Questi

ultimi sono, di solito, di minore importanza, anche se talvolta possono costituire serio pericolo in determinati ambienti (per esempio, polvere di cemento o particelle fuligginose acide nelle vicinanze della fonte). Viceversa, alcuni gas sono di interesse pressoché universale, facilmente rinvenibili in ogni zona industriale e metropolitana e quest'ultimi saranno trattati con maggiore dettaglio.

Una particolare specie di inquinanti sono i Composti Organici Volatili (VOC) tutte le sostanze organiche che, esposte all'aria, passano allo stato gassoso: VOC sono l'acetone, l'alcool etilico o metilico, il benzene, ecc. Tra i VOC vengono escluse anche tutte le sostanze organiche gassose a temperatura ambiente. Tali sostanze sono per lo più combustibili o solventi.

Le emissioni preponderanti derivano da perdite per evaporazione di solventi, di combustibili dagli autoveicoli e dai depositi durante le operazioni di rifornimento o di travaso dai serbatoi, di prodotti della decomposizione anaerobica di rifiuti interrati e da gas delle reti di distribuzione.

Tra le fonti di VOC si deve sottolineare anche l'apporto dato dalle foreste, dove viene emessa una grande quantità di isoprene.

AEREOSOL	DESCRIZIONE
<i>Polveri</i>	Particelle solide che conservano le caratteristiche chimiche del materiale di partenza da cui si sono formate per frantumazione. (Diametro $\approx 100 \mu\text{m}$)
<i>Particolato</i>	Particelle (solide e/o liquide) che restano sospese in atmosfera per tempi più o meno lunghi. Queste particelle possono essere costituite da diverse sostanze: sabbia, cenere, polvere, fuliggine, sostanze silicee di varia natura, sostanze vegetali, composti metallici, fibre tessili naturali e artificiali, sali, elementi come il carbonio o metalli (Pb, Fe, ecc.). (Diametro $\approx 10 \mu\text{m}$ o $2.5 \mu\text{m}$)
<i>Esalazioni</i>	Particelle solide formatesi per condensazione di vapori prodottesi ad elevate temperature (combustioni incomplete). Possono avere composizione chimica identica ai prodotti di partenza o alle loro forme ossidate (ossidi metallici).
<i>Fumo</i>	Particelle solide e liquide di diametro $< 0,5 \mu\text{m}$, originatesi dalla combustione di sostanze organiche
<i>Nebbia</i>	Aereosol liquido prodottosi per condensazione ad alta umidità dimensioni $> 1 \mu\text{m}$
<i>Smog</i>	Aereosol misto di Nebbia e Fumo

Tab. 2.2 *Forme in cui si possono trovare gli inquinanti [5,6].*

Una classificazione degli inquinanti è invece riportata nella tabella 2.3 e prevede la divisione in:

- Inquinanti primari, che vengono direttamente immessi nell'atmosfera sia a causa dell'attività umana che da processi naturali e manifestano la loro tossicità nella forma e nello stato in cui sono liberati a seguito di uno specifico processo chimico.
- Inquinanti secondari che si formano per reazione chimica o fisica degli inquinanti primari con l'atmosfera o nell'atmosfera, attivati o meno dall'energia solare e/o sotto influenza di catalizzatori chimici o fisici; essi non sono sempre facilmente definibili dal punto di vista chimico, sebbene

alcuni siano responsabili di rilevanti effetti tossici. Alcune di tali sostanze sono di scoperta relativamente recente (ultimo dopoguerra) e si ritrovano, in particolare, tra i costituenti dello smog fotochimico (O_3 , P.A.N., ecc.).

CLASSE	INQUINANTI PRIMARI	INQUINANTI SECONDARI
Composti contenenti zolfo	SO_2 , H_2S	SO_3 , H_2SO_4 , Solfati
Composti contenenti azoto	NO , NH_3	NO_2 , Nitrati
Composti organici	Idrocarburi (C_1 - C_5)	Chetoni, Aldeidi, Acidi
Ossidi di carbonio	CO	-----
Alogeni	HF , HCl , HBr , CFC	-----

Tab. 2.3 *Classificazione generale degli inquinanti dell'aria [5,6].*

Le principali reazioni chimiche che contribuiscono a formare gli inquinanti secondari sono le ossidazioni, soprattutto dei composti di C, N, S. Altre reazioni altrettanto importanti sono quelle fotochimiche, dove l'energia necessaria per lo svolgersi della reazione chimica è fornita dai fotoni emessi dal sole ed assorbiti dai reagenti, che producono i radicali liberi per fotodissociazione (Fig. 2.7). La catena delle reazioni e gli inquinanti che vi partecipano sono poco noti, ma si conoscono alcuni precursori (NO_x e VOC) e si considera l' O_3 come il principale tracciante.

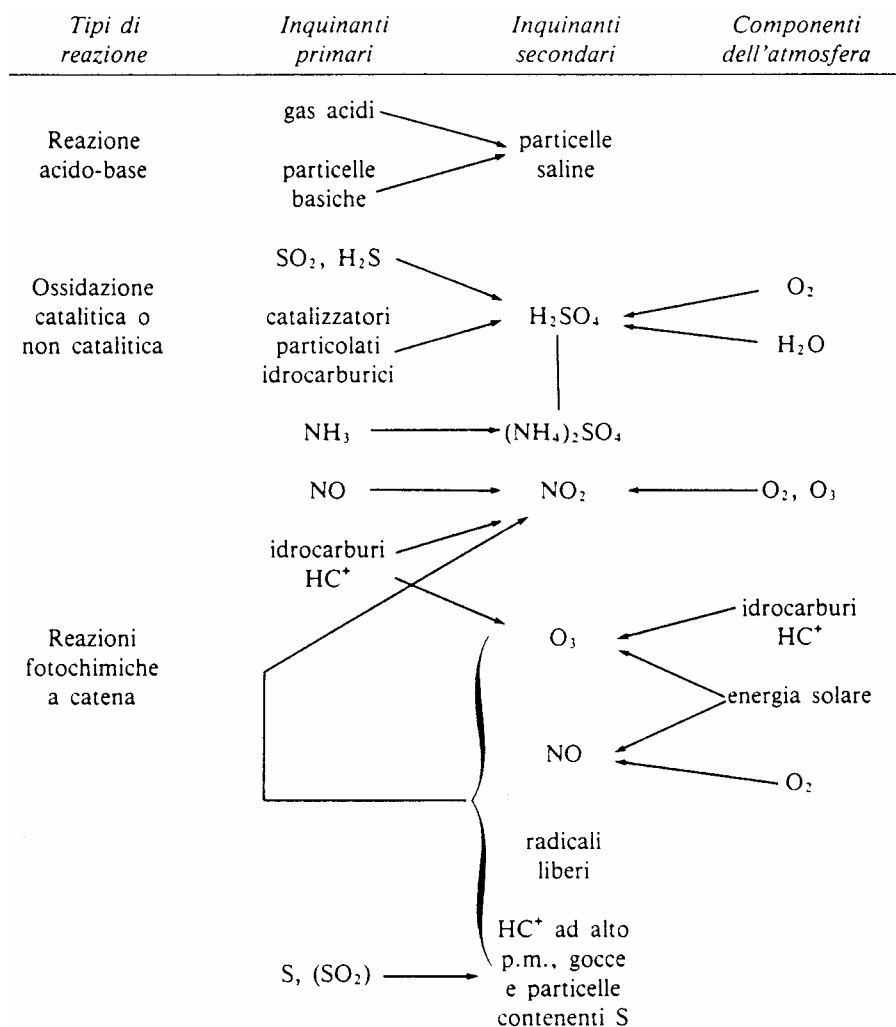
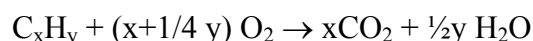


Fig. 2.7 Principali reazioni dagli inquinanti primari ai secondari [5,6].

I primi casi di smog fotochimico vennero segnalati negli anni '40 a Los Angeles, ma negli ultimi anni il fenomeno si è ampiamente diffuso ed ha destato preoccupazione in tutto il mondo. Infatti, ormai da molto tempo, sono le zone cittadine a costituire i principali elementi di preoccupazione e di rischio per la qualità dell'aria. L'andamento è poco incoraggiante, se si pensa che nel mondo ormai il 50% della popolazione vive in ambienti con caratteristiche urbane, che sono pari a non più del 5% della superficie terrestre (di converso, su oltre metà delle terre emerse si trova solo il 5% della popolazione mondiale); la Banca Mondiale stima che entro il 2025 sarà raggiunto il 66%.

2.2.2 INQUINANTI PRIMARI DELLA COMBUSTIONE

Tra le attività umane più rilevanti nella produzione di inquinanti c'è l'utilizzo di combustibili. Un combustibile di qualsiasi natura (carbone, olio combustibile, gas naturale, legno, ecc.) è costituito principalmente di carbonio e di idrogeno, la cui combustione completa stechiometrica produce principalmente CO_2 e H_2O secondo la reazione:



Oltre a questi composti se ne producono altri dovuti a:

- ✓ Combustione incompleta (CO , particelle organiche incombuste C_n , particolato)
- ✓ Impurezze o additivi dei combustibili (SO_2 , SO_3 , Pb, Benzene, ceneri)
- ✓ Processi di ossidazione dell'azoto atmosferico a ossidi di azoto (NO_x) durante le combustioni a temperatura elevata.

Il riscaldamento domestico rappresenta una sorgente importante ed a seconda del combustibile utilizzato possono cambiare le emissioni (dalla combustione del carbone si possono sprigionare oltre 100 prodotti organici) e quindi la loro distribuzione in ambito urbano. Un'altra caratteristica negativa di questa forma di contaminazione è quella di coincidere con la stagione più fredda, quando si hanno più frequentemente situazioni meteorologiche favorevoli all'accumulo di sostanze aero-diffuse (inversione termica, formazione di nebbie).

Oggi, è il traffico veicolare a determinare i più gravi fenomeni di degrado della qualità ambientale non solo limitatamente ai grandi centri urbani, anche se proprio nelle aree metropolitane ha la sua massima incidenza. La rete stradale nazionale si estende per oltre 800 mila km e sono quasi 34 milioni le autovetture circolanti, pari a 59 ogni 100 abitanti (erano 14 solo 50 anni fa), con punte di 70 nelle grandi città. In Europa, nel 1970, ogni cittadino percorreva in auto in media 17 km al giorno; attualmente, il dato ammonta a 35. I principali componenti dei gas di scarico che preoccupano sono: CO , NO_x , idrocarburi incombusti, composti organici volatili (tra i quali spiccano le aldeidi) ed il particolato. Non si possono, poi, tralasciare altre fonti, come le centrali termoelettriche (che in Italia

garantiscono il 64% della produzione energetica totale e rappresentano importanti sorgenti di SO_x) e gli inceneritori di rifiuti solidi urbani, il cui impatto ambientale è quanto mai complesso, in relazione all'elevatissimo numero di composti che possono emettere (oltre 200, soltanto tra quelli organici).

Monossido di Carbonio

Il monossido di carbonio costituisce la più importante emissione di inquinanti atmosferici (dopo la CO_2). La fonte principale sono i motori a scoppio, in cui può rappresentare una quantità importante nel gas di scarico. Il livello medio del CO in una atmosfera non inquinata si aggira su 0,1-0,2 ppm. Mentre in una grande città, a livello del suolo si aggira sui 20 ppm e in ora di punta è sui 100 ppm all'aperto e sui 295 ppm in un tunnel [7].

Il CO è particolarmente insidioso perché è privo di odore, colore e sapore e quindi la sua presenza non viene percepita. Inoltre i sintomi precoci dell'intossicazione - mal di testa, nausea e vomito, debolezza - sono molto generici e si possono facilmente confondere con quelli di altre patologie. La tossicità del gas (TWA 50 ppm) è dovuta al suo legame con l'emoglobina che dà luogo alla formazione di carbossiemoglobina (HbCO). L'affinità dell'emoglobina per il CO è circa 240 volte superiore a quella dell'emoglobina per l'ossigeno. Questo legame limita la capacità di trasporto e di rilascio di ossigeno ai tessuti provocando, quando si superano determinati livelli di HbCO , un quadro di ipo/anossia tissutale. A causa della stabilità del legame con l'emoglobina il CO ha dei tempi di eliminazione ematica piuttosto lunghi che variano in funzione della dose, del tempo, delle modalità di esposizione e delle caratteristiche individuali. In ossigeno al 21% (aria atmosferica) la concentrazione di CO si dimezza in 320-330 minuti, mediante somministrazione di ossigeno al 100% occorrono 40-80 minuti per dimezzarne la concentrazione ematica. L'ossigeno terapia in camera iperbarica (3 atm.) permette di ridurre a metà la quantità di CO nel sangue in un tempo inferiore ai 25 minuti.

Particolato

Il particolato è presente in ambiente incontaminato, seppure in concentrazioni modeste, innocue per gli organismi viventi. Nelle zone urbanizzate invece le concentrazioni aumentano considerevolmente, specie per quanto riguarda il PM10 (particelle microscopiche, il cui diametro è uguale o inferiore a 10 μm); cambia la

“forma” e la composizione delle singole particelle, le quali sono ricche di composti organici carboniosi, residui di combustione altamente tossici e cancerogeni. È un inquinante a grande impatto in quanto va ad influenzare il clima, la vegetazione, ha effetti degradativi su materiali e soprattutto effetti nocivi sulla salute umana. Il particolato agisce sulla biosfera provocando una diminuzione della visibilità atmosferica; allo stesso tempo diminuisce anche la luminosità assorbendo o riflettendo la luce solare. Negli ultimi anni si è notata una diminuzione della visibilità del 50%, ed il fenomeno risulta tanto più evidente quanto più ci si avvicina alle grandi aree abitative ed industriali. I PM10 hanno destato molto interesse da parte delle autorità mediche e scientifiche negli ultimi tempi, infatti l’OMS, sulla base di uno studio condotto nel 2000 in 8 città del mondo, stima che le polveri sottili siano responsabili dello 0,5% dei decessi registrati nell'anno. I valori limite sono definiti in Italia dal decreto-legge nr. 60 del 2 aprile 2002; tale decreto fissa due limiti accettabili di PM10 in atmosfera:

- Il primo è un valore limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come valore medio misurato nell'arco di 24 ore da non superare più di 35 volte/anno.
- Il secondo come valore limite di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale.

Nel processo della respirazione le particelle maggiori di 15 micron vengono generalmente rimosse già dal naso (Fig 2.8). Il particolato che si deposita nel tratto superiore dell’apparato respiratorio (cavità nasali, faringe e laringe) può generare vari effetti irritativi come l’inflammazione e la secchezza del naso e della gola; tutti questi fenomeni sono molto più gravi se le particelle hanno assorbito sostanze acide (come SO_x , NO_x , ecc.).

Per la struttura e a causa della loro elevata area superficiale, queste possono adsorbire ed assorbire dall’aria sostanze chimiche (anche cancerogene); trascinandole nei tratti respiratori e prolungandone i tempi di residenza ne accentuano gli effetti.

Si stanno però accumulando prove di un’importanza ancora maggiore della pericolosità delle particelle di diametro inferiore o pari a $2,5 \mu\text{m}$ (PM 2,5), che essendo più piccole penetrano nel sistema respiratorio a varie profondità e possono trascorrere lunghi periodi di tempo prima che vengano rimosse. Per questo sono le più pericolose, in quanto possono raggiungere gli alveoli e quindi

le interazioni sangue aria. Queste polveri aggravano le malattie respiratorie croniche come l'asma, la bronchite e l'enfisema.

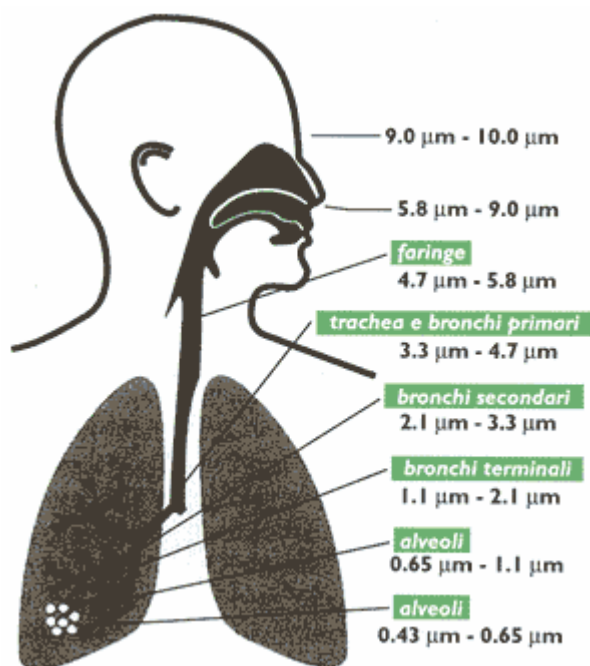


Fig. 2.8 Livelli di deposizione polmonare a seconda del diametro delle particelle.

Infine i PM_{2.5} provocano un maggior rischio di essere oggetto di malattie cardio-respiratorie. In particolare è stato messo in evidenza un aumento dell'1,28 per cento del numero di attacchi cardiaci per ogni 10 µg per metro cubo di PM_{2.5}.

Ossidi di Zolfo

Le emissioni di ossidi di zolfo (principalmente SO₂) sono dovute all'uso di combustibili ad alto tenore di zolfo (diesel, olii pesanti) e quindi caratteristici di zone industriali e aree urbane dove l'elevata densità degli insediamenti ne favorisce l'accumulo.

Nella troposfera la concentrazione media di SO₂ è di 0,1 ppb [8] mentre in ambito urbano la concentrazione è mediamente 20/40 volte più elevata. Fortunatamente si è assistito a un costante declino dei livelli di SO₂ (grazie alla conversione degli impianti di riscaldamento domestico, ormai alimentati quasi esclusivamente a metano). A Londra, la concentrazione media annuale di SO₂ è passata dagli oltre 350 µg/m³ degli anni '70 a 3 µg/m³ nel 2001.

Il biossido di zolfo è considerato il più pericoloso degli inquinanti atmosferici, a causa dell'ipersensibilità ad esso mostrata da alcune fasce di popolazione, come gli anziani o le persone soggette a malattie croniche dell'apparato respiratorio - cardiovascolare.

L'SO₂ già a basse concentrazioni è una sostanza irritante per gli occhi, per la gola e per il tratto superiore delle vie respiratorie; a concentrazioni elevate può dar luogo a irritazioni delle mucose nasali, bronchiti e malattie polmonari; dall'apparato respiratorio entra quindi nel sangue per venire poi eliminato attraverso l'urina. L'esposizione prolungata a concentrazioni di alcuni mg/m³ di SO₂ possono comportare incremento di faringiti, irritazione e resistenza al passaggio dell'aria, soprattutto in quelle persone che soffrono di insufficienza respiratoria da asma.

I suoi effetti risultano amplificati in presenza di nebbia, in quanto esso è facilmente solubile nelle piccole gocce d'acqua formando H₂SO₄. Le gocce più piccole possono arrivare fino in profondità nell'apparato polmonare causando bronco - costrizione, irritazione bronchiale e bronchite acuta.

Ossidi di Azoto

In termini di inquinamento atmosferico gli ossidi di azoto (NO_x) che destano maggiore preoccupazione sono il monossido di azoto (NO) e il biossido di azoto (NO₂).

Gli ossidi di azoto emessi in atmosfera possono avere origine sia naturale che antropica: i primi derivano dai processi di nitrificazione e denitrificazione, i secondi dalle combustioni.

Elevate emissioni di NO_x derivano dalla combustione di combustibili fossili effettuata per produrre energia elettrica e per riscaldare gli ambienti commerciali e domestici. Altre fonti di emissione di NO_x risultano essere le attività di raffinazione del petrolio, della siderurgia, della produzione del coke, della chimica e petrolchimica e altre industrie coinvolte nei settori meccanico, agroalimentare e tessile. In ambiente urbano la maggior parte delle emissioni di NO_x deriva dal traffico autoveicolare.

Gli ossidi di azoto, una volta emessi in atmosfera, hanno un tempo medio di persistenza di circa 4-5 giorni; in aree altamente inquinate essi raggiungono concentrazioni di alcune decine di ppb, anche se si possono rilevare punte

dell'ordine di 1 ppm. Costituendo una fonte primaria per la formazione dello smog fotochimico ed avendo una permanenza così lunga in atmosfera, gli NO_x possono venire trasportati lontano dalle fonti di emissione e qui, per effetto della radiazione solare, possono dar luogo alla formazione degli ossidanti fotochimici e quindi produrre forme di inquinamento le cui origini risiedono altrove.

2.3 INQUINAMENTO DEGLI OSSIDI DI AZOTO

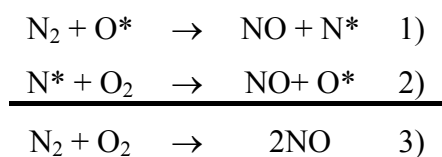
2.3.1 CARATTERISTICHE DEGLI OSSIDI DI AZOTO

Sorgenti naturali e antropiche sono responsabili dell'emissione degli NO_x nell'atmosfera. Tra le prime emerge il metabolismo microbico e in particolare la denitrificazione, attività respiratoria che utilizza nitrati come accettori terminali di elettroni con la formazione di NO_x e N₂. Essa è tipica di numerosi gruppi di microrganismi, tra cui funghi e batteri autotrofi ed eterotrofi, sia aerobi che anaerobi, in diversi ambienti, indipendentemente (entro certi limiti) dalla reazione del terreno. Le scariche elettriche possono, poi, operare la sintesi di NO a partire dalle molecole di O₂ e di N₂ presenti nell'aria.

Nonostante la produzione globale da fonti naturali sia certamente elevata (4-15 volte superiore a quella di origine antropica), finisce con il giocare un ruolo determinante la localizzazione in aree ridotte delle emissioni prodotte dall'uomo che portano ad alte concentrazioni di queste sostanze, tanto che, in ambienti fortemente inquinati, si raggiungono livelli di diverse centinaia di volte superiori a quelli che sarebbero presenti in assenza di attività umane.

Il 20% delle emissioni antropogeniche degli NO_x proviene da impianti fissi, dove si forma per ossidazione dei composti azotati presenti nel combustibile e prende il nome di **Fuel NO_x** (il tenore in N di carbone e oli minerali è all'incirca l'1%). Il restante 80% delle emissioni proviene invece dalla reazione tra O₂ e N₂ in presenza di una combustione quindi sia dai mezzi di trasporto (benzina, diesel, ecc.) che dagli impianti fissi (riscaldamento domestico, centrali termoelettriche, inceneritori di rifiuti, ecc.) e prende il nome di **Thermal NO_x**. Attualmente, oltre il 70% della produzione di Thermal NO_x è dovuto al sistema dei trasporti.

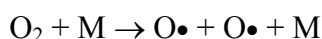
La reazione di formazione di thermal NO_x è legata al seguente equilibrio: N₂ + O₂ ⇌ 2NO il cui meccanismo è stato proposto da Zeldovich [9]:



Se si ipotizza che la concentrazione degli N^* radicalici rimanga costante e il contenuto di O_2 sia grande rispetto a quello di NO allora possiamo scrivere:

$$d[NO]/dt = 2K \exp(-E_a/RT)[N_2][O^*]$$

Questa equazione mostra come la formazione di NO sia essenzialmente controllata dalla reazione 1), ma anche dalla temperatura (vedi Tab. 2.4) e dalla concentrazione dell'ossigeno atomico. Per effetto delle temperature elevate si possono generare radicali di azoto ed ossigeno che reagiscono secondo il meccanismo appena scritto. I radicali si formano con l'ausilio di molecole (M) dotate di elevate energie tali da poter rompere i legami chimici delle molecole di N_2 e O_2 (225 Kcal/mol e 118 Kcal/mol rispettivamente) secondo il seguente schema:



Temperatura (°C)	Concentrazione all'equilibrio di NO (ppm)	Tempo per formare 500 ppm di NO (sec)
27	$1,1 \cdot 10^{-10}$	-
527	0,77	-
1316	550	1370
1538	1380	162
1760	2600	1,10
1980	4150	0,117

Tab. 2.4 Dipendenza della formazione di NO dalla temperatura [10].

Dal punto di vista termodinamico l'NO è instabile [11]:



Le concentrazioni di NO diventano significative per combustioni superiori ai 1200°C: d'altra parte NO in equilibrio in una miscela gassosa ad alta temperatura tenderà a dissociarsi nei reagenti N_2 e O_2 se la temperatura della miscela decresce lentamente. Ma se la temperatura della miscela è repentinamente abbassata, buona parte dell'NO in equilibrio permane (è chiaro allora che il ciclo delle camere a

scoppio dei motori è perfettamente adatto a espellere nell'atmosfera concentrazioni significative di NO).

Oltre all'NO e all'NO₂ che costituiscono la stragrande maggioranza dei così detti NO_x (90 % circa il primo e 10 % circa il secondo) in virtù, dei suoi possibili stati di ossidazione, l'azoto forma un gran numero di altri ossidi (N₂O, N₂O₃, N₂O₅, NO₃).

2.3.2 EFFETTI DEGLI NO_x SULLA SALUTE

Ogni giorno una persona respira da 15 a 20 Kg di aria, mentre ingerisce circa 2.5 Kg tra liquidi e solidi. Perciò un'alterazione nella composizione dell'aria, anche con piccole concentrazioni di sostanze nocive, può avere importanti ripercussioni sulla salute degli organismi che la utilizzano per respirare, come sulle sostanze organiche ed inorganiche che stanno a contatto con essa. Recentemente un gran numero di studi medici e biologici ha messo in evidenza l'importanza degli NO_x negli organismi viventi.

Le caratteristiche più importanti di tutti gli NO_x sono le seguenti [12]:

N₂O: Ossido Nitroso o Protossido d'azoto. Gas incolore, non irritante, è anzi un potente analgesico. Lunghe esposizioni possono portare a polineuropatia e mielopatia. Può altresì produrre nausea e una confusione persistente se l'esposizione è troppo rapida o eccessiva. L'effetto anestetico dell'ossido nitroso non è ben chiarito nei dettagli, ma si pensa che il gas interagisca con le membrane delle cellule nervose del cervello alterando la comunicazione intracellulare a livello delle sinapsi. L'N₂O non è tossico per inalazione, benché - essendo inodore - possa provocare asfissia; il valore di TLV-TWA (Media Ponderata nel Tempo) per questo gas è 50 ppm. Le emissioni antropogeniche di N₂O sono dovute principalmente agli impianti industriali per la produzione di HNO₃ (0,07-0,37 Mtons N₂O/anno per 52-64 Mtons di HNO₃ prodotto in tutto il mondo); un'altra origine è da ricercare nei bruciatori a letto fluidizzato che operano a temperature più basse delle combustioni a fiamma.

NO: Ossido o monossido di azoto. Gas incolore, inodore, la cui tossicità è TLV-TWA 25 ppm = 31 mg/m³, è irritante per gli occhi ed il tratto respiratorio. L'inalazione può causare edema polmonare, inoltre può avere effetti sul

sangue, causando formazione di metaemoglobina. Nei casi più gravi può portare alla morte. Nonostante questo l'NO è un importantissimo messaggero, in quanto trasmette ai globuli bianchi, presenti nel sangue, le informazioni necessarie a distruggere le cellule tumorali e i batteri; in secondo luogo trasmette ai neurotrasmettitori informazioni per dilatare i vasi sanguigni [13]. Comunque, a parte questa attività biologica, NO è un veleno per le trasformazioni enzimatiche dell'aminoacido arginina e deve quindi essere mantenuto nell'organismo a basse concentrazioni. Le concentrazioni emesse liberamente dal motore di una automobile costituiscono un reale rischio di tossicità. Studi a carattere epidemiologico hanno mostrato che le concentrazioni limite di ossidi d'azoto costituenti un rischio per persone in buona salute sono di 0.05 ppm, o superiori, per un'esposizione maggiore di 24 ore [14]. Questo valore è purtroppo spesso superato nelle città a traffico intenso durante le ore di punta o in estate l'NO può comunque legarsi all'emoglobina portando alla cianosi e addirittura alla morte. A contatto con aria e luce si ossida facilmente a NO₂ (reazione fotochimica). E' in equilibrio con la sua forma dimera N₂O₂.

NO₂: Biossido di azoto o ipoazotite. Gas rosso-bruno ha un odore pungente, è irritante e in grado di causare edema polmonare e infiammazione essudativa (TLV-TWA 3 ppm = 5,6 mg/m³). Lunghe esposizioni a piccole dosi causano tosse, mal di testa e problemi gastrointestinali. Esposizioni acute all'NO₂ possono essere dannose per la salute umana, agisce principalmente come sostanza ossidante che può danneggiare le membrane e le proteine cellulari. Per esposizioni acute a concentrazioni molto elevate si possono avere risposte infiammatorie delle vie aeree, anche in soggetti sani. Tuttavia, i soggetti asmatici o i pazienti con malattie polmonari croniche ostruttive sono senza dubbio più suscettibili alle basse concentrazioni. Sulla base delle evidenze attualmente disponibili, l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha proposto un valore guida orario di 200 µg/m³. Diversi studi, sia epidemiologici che sperimentali, hanno inoltre evidenziato che l'esposizione cronica a NO₂ può essere causa di effetti respiratori cronici. Per la protezione della popolazione dagli effetti cronici, l'OMS ha proposto un valore guida

medio annuale di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, adottato anche dalla Direttiva del Consiglio d'Europa 1999/30/CE del 22 Aprile 1999 che ne dispone il rispetto entro il 2010. Per esposizioni che vanno da alcuni minuti fino ad un'ora, un livello di 50-100 ppm di NO_2 causa infiammazioni polmonari per un periodo di 6-8 settimane. Esposizioni a 500 ppm e oltre di NO_2 portano alla morte entro 2-10 giorni. E' in equilibrio con la forma dimera N_2O_4 .

N_2O_3 : Anidride nitrosa. Gas instabile che decompone facilmente dando NO e NO_2 .

N_2O_5 : Anidride nitrica. Gas instabile, che reagisce rapidamente con l'acqua per formare HNO_3 .

NO_3 : Triossido di azoto. Si forma per reazione tra NO_2 ed O_3 per originare NO_3 ed O_2 (con paradossale miglioramento della qualità dell'aria nelle aree urbane in quanto abbassa la concentrazione di O_3). Il triossido di azoto è un gas molto instabile e reagisce con NO_2 formando l'anidride nitrica N_2O_5 .

La nocività degli NO_x è inoltre legata al fatto che essi concorrono a dar luogo, in presenza dell'irraggiamento solare, ad una serie di reazioni fotochimiche secondarie che portano alla formazione di vari inquinanti noti comunemente con il nome di "smog fotochimico". Infine, gli NO_x contribuiscono alla formazione di piogge acide e, favorendo l'accumulo di nitrati al suolo e nelle acque, possono provocare alterazioni degli equilibri ecologici ambientali (eutrofizzazione).

2.3.3 LO SMOG FOTOCHIMICO

Esattamente con il termine **smog fotochimico** si intende la miscela di composti ossidanti presente nei bassi strati della troposfera, ove si forma a seguito di complessi meccanismi di reazione fotochimica che, in presenza di radiazione solare, coinvolgono quali precursori principali gli idrocarburi non metanici e gli ossidi di azoto.

Lo smog fotochimico contiene un'ampia varietà di sostanze di interesse ambientale: le principali sono costituite dall' O_3 , dal NO_2 e da alcuni composti organici reattivi, tutti inquinanti in grado di determinare effetti nocivi sulla salute e sugli ecosistemi e di indurre danni ai materiali da costruzione.

I meccanismi di interazione dei composti nella troposfera responsabili della formazione dello smog fotochimico sono di notevole complessità e, come tali, danno luogo ad un'ampia varietà di potenziali effetti sull'ambiente, tabella 2.5. Gli NO_x , insieme agli SO_x , sono i principali responsabili dell'acidificazione delle precipitazioni, oltre che risultare particolarmente nocivi per la vegetazione; i composti organici volatili e gli ossidi di azoto agiscono, altresì, come precursori nella formazione e distruzione di O_3 , mentre i metalli pesanti e i microinquinanti determinano fenomeni di bioaccumulo di sostanze nocive. Agli effetti localizzati nelle immediate vicinanze delle emissioni primarie si vengono, inoltre, a sovrapporre quelli nelle zone non direttamente interessate dalle fonti, a seguito del trasporto atmosferico degli inquinanti su media e larga scala e delle trasformazioni fotochimiche durante il percorso delle masse d'aria.

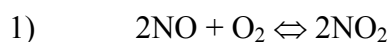
Impatto Ambientale	Causa
Acidificazione	SO_x ; NO_x
Eutrofizzazione	NO_x ; NH_3
Produzione di O_3	NO_x ; VOC
Bioaccumulo di sostanze	Metalli pesanti; Inquinanti organici

Tab. 2.5 Responsabili della formazione dello smog fotochimico.

La formazione dello smog fotochimico è complessa in quanto la sua composizione varia nello spazio e nel tempo in relazione alle concentrazioni dei precursori presenti nelle masse d'aria che sono soggette al continuo movimento sotto l'effetto dei venti.

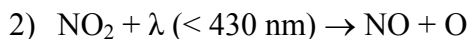
Le reazioni che portano a formazione di smog fotochimico sono lunghe e complesse, di queste si è solo ipotizzato lo schema principale.

Il monossido di azoto è ossidato a NO_2 con la seguente reazione termica:



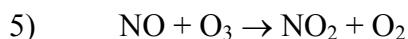
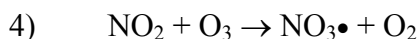
che è piuttosto lenta nelle condizioni di diluizione dell'atmosfera; tuttavia vi sono altri processi che operano la conversione a NO_2 in atmosfera inquinata. Il

biossido di azoto, è tra gli inquinanti primari, una molecola che assorbe radiazioni UV dello spettro solare in quantità significativa dando luogo alla sua fotodissociazione [15,16]:

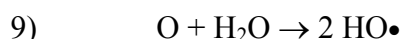
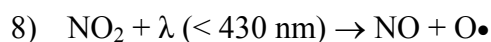


L'ossigeno atomico così prodotto inizia una catena complessa di reazioni che portano alla formazione di ozono (forte ossidante in grado di attaccare gli acidi grassi delle membrane cellulari) che può a sua volta riossidare il biossido di azoto a triossido di azoto.

Le reazioni che avvengono sono le seguenti [17]:



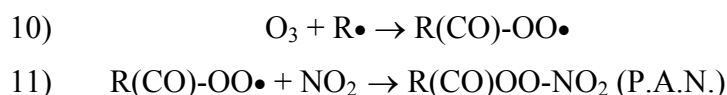
Un'ulteriore incremento di O_3 (reazione 3) si registra quando altri ossidanti occupano il ruolo dell'ozono nell'ossidazione dell'NO ad NO_2 (reazioni 6 e 7); questi ossidanti sono i radicali liberi originatisi per fotodissociazione:



L' O_3 è un gas tossico, ed una volta presente in troposfera in concentrazione elevata ha effetti negativi sulla salute dell'uomo, delle piante, sui materiali plastici ed anche sul clima. La quantità di ozono presente in troposfera dipende quindi dalle reazioni di produzione (3) e distruzione (5), regolate dall'intensità della radiazione solare e dalla quantità di NO_x . Praticamente l' NO_2 forma ozono ed l'NO lo distrugge.

In aria inquinata da scarichi di autoveicoli e cioè in presenza di VOC incombusti, l'NO viene sequestrato e contemporaneamente si forma l' NO_2 . Si forma più O_3 di quanto se ne distrugge, con conseguente accumulo di O_3 .

Nelle reazioni che costituiscono lo smog fotochimico i radicali convertono rapidamente NO a NO₂ e questo permette alla concentrazione di NO di diminuire ed alla concentrazione di O₃ di aumentare e di dare luogo alla formazione di inquinanti secondari quali i perossiacilnitrati (P.A.N. [18,19]), che anche in concentrazioni intorno ai 0,05 ppm, provocano irritazione agli occhi e all'apparato respiratorio. La reazione di formazione dei P.A.N. è la seguente:



La pericolosità ambientale dei P.A.N. è associata alla sua persistenza: esso tende ad accumularsi nelle zone più alte e fredde della troposfera da dove diffonde verso le zone sottostanti più calde, dissociandosi termicamente con produzione di radicali e NO₂. L'elevata reattività dei P.A.N. a riformare NO₂ e radicali perossidici è fortemente dipendente dalla temperatura: ad esempio il suo tempo di vita medio alla temperatura di 27 °C è di circa 30 min., mentre se la temperatura è di 17°C il tempo di vita è di circa tre giorni. I P.A.N. costituiscono una riserva stabile negli strati più freddi della media e alta troposfera sia di NO_x, sia di radicali iniziatori di reazioni secondarie. A causa della sua via di formazione esclusivamente fotochimica è possibile osservare concentrazioni atmosferiche elevate di P.A.N. solo se sono attivi ed intensi in atmosfera i processi ossidativi. Per questa ragione i P.A.N. vengono considerati come indicatori di attività fotochimica. Il tempo di vita medio li rende utili come indicatori di fenomeni di trasporto a breve distanza.

L'andamento delle concentrazioni di NO, NO₂ e O₃ nell'arco della giornata dipenderà quindi dalla presenza del sole che come si è visto promuove la quasi totalità delle reazioni; un esempio di questo andamento è dato dalla figura 2.9 [18,19].

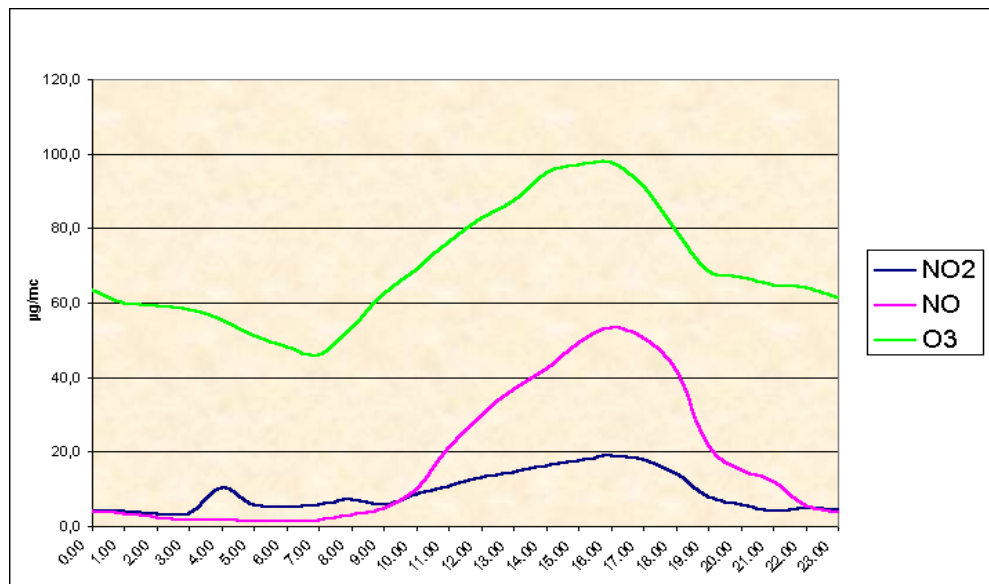


Fig. 2.9 Concentrazioni medie nelle varie ore di NO, NO₂ e O₃ in una città.

La permanenza di NO e NO₂ nell'atmosfera di una città non supera i 20-25 giorni, mentre il protossido di azoto può rimanere nell'atmosfera anche per vari anni. Come si è visto un'atmosfera ricca di inquinanti può dar luogo ad una varietà di reazioni alcune delle quali possono essere raffigurate con le figure 2.10 e 2.11 [20,21]. Inoltre se gli NO_x non vengono abbattuti in ambito urbano possono raggiungere inalterati la stratosfera e qui reagire con lo strato di ozono distruggendolo.

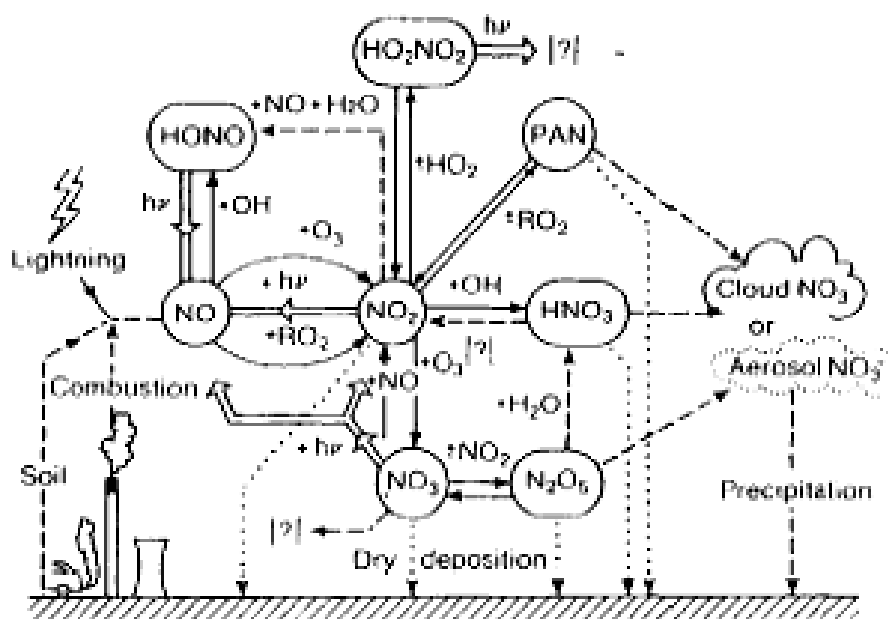


Fig. 2.10 Trasformazioni chimiche degli NO_x in atmosfera: (\Rightarrow) processi fotochimici, (\rightarrow) processi termici in fase gas, ($\cdots\rightarrow$) deposizioni secche, ($-\cdots\rightarrow$) reazioni eterogenee.

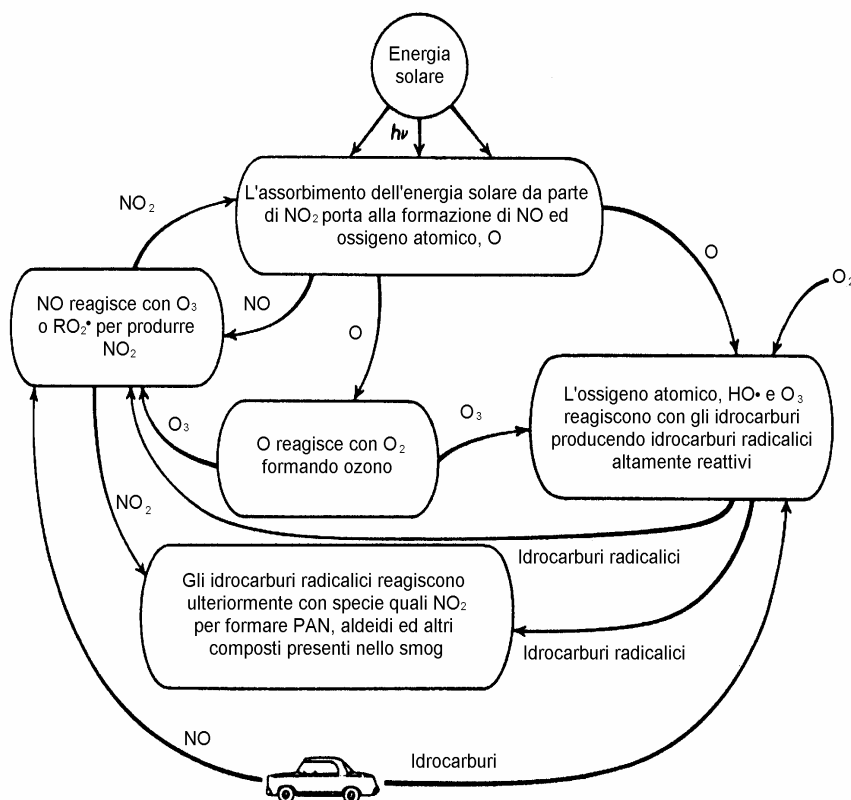


Fig. 2.11 Schema generale della formazione dello smog fotochimico.

2.3.4 IL BUCO DELL'OZONO

Come già riportato precedentemente l'ozonosfera è uno strato dell'atmosfera terrestre compreso tra i 20 e i 50 km di quota, caratterizzato da una concentrazione di ozono relativamente alta.

La concentrazione di ozono in stratosfera è il risultato del bilanciamento fra reazioni di formazione e distruzione (Fig. 2.12, [21]). Se non intervengono altri fattori, la quantità di O_3 raggiunge quindi un cosiddetto stato stazionario soggetto a normali oscillazioni stagionali poiché regolato dalla quantità di luce e di O_2 presente. Per effetto delle correnti stratosferiche l' O_3 inoltre viene trasportato dalle regioni tropicali a quelle polari dove è quindi presente in quantità superiore.

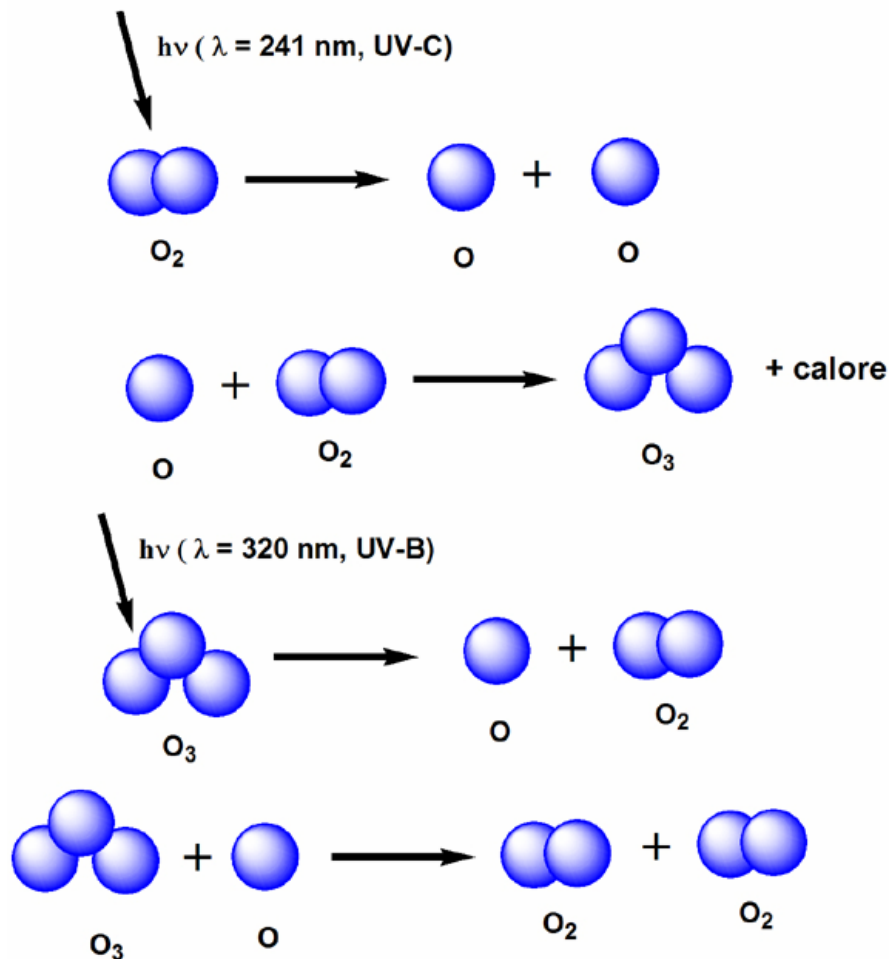


Fig. 2.12 *Formazione e distruzione di ozono.*

La quantità di ozono totale sopra una certa località si misura in Unità di Dobson (DU) che dà l'altezza espressa in millesimi di cm che dovrebbe avere la

colonna cilindrica di base unitaria se contenesse solo ozono alla pressione di 1 atm e 0°C (Es: 1 DU corrisponde ad uno spessore di 0.01 mm).

La quantità di ozono all'equatore si mantiene pressoché costante anche se prossima ai minimi per tutto l'anno ($DU = 250$) mentre alle alte latitudini l'ozono raggiunge il minimo ($DU = 300$) all'inizio della stagione fredda e il massimo all'inizio della stagione calda ($DU = 400$).

L'assorbimento della radiazione ultravioletta nell'ozonosfera produce un'inversione nell'andamento della temperatura in funzione della quota: mentre nella troposfera la temperatura diminuisce al crescere della quota, nell'ambito dell'ozonosfera essa aumenta al crescere della distanza dalla superficie terrestre.

A livello della stratosfera, lo strato di ozono crea una sorta di schermo protettivo che assorbe le dannose radiazioni ultraviolette provenienti dal Sole, consentendo la vita sulla Terra. Questo tipo di radiazioni, infatti, altamente energetiche e penetranti, possono alterare e danneggiare il DNA degli esseri viventi. Negli anni '70 alcuni ricercatori rilevarono che il naturale assottigliamento stagionale dello strato di ozono, che periodicamente si osserva al di sopra del continente antartico nei mesi di settembre e ottobre (la cosiddetta "primavera australe"), stava assumendo dimensioni allarmanti (Fig. 2.13) [22]. Il fenomeno, chiamato deplezione ma comunemente noto come "buco dell'ozono", avviene naturalmente e ha un'origine ancora non chiara, e può perdurare anche per parecchi mesi; tuttavia, nel 1985, i rilevamenti compiuti dalla stazione scientifica inglese Antartica Survey evidenziarono una diminuzione del 65% della concentrazione dell'ozono, localizzata per il 95% negli strati atmosferici compresi tra 13 e 22 km di distanza dalla superficie del pianeta.

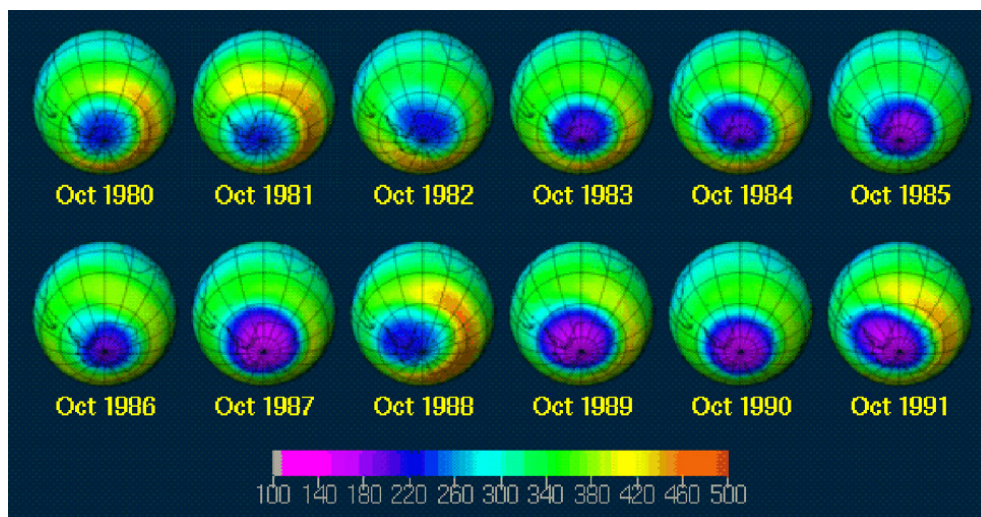


Fig. 2.13 *La diminuzione dell'ozono stratosferico (periodo 1980-1991), concentrazione di ozono espressa in unità di Dobson (UD).*

Cloro Fluoro Carburi (CFC)

La causa della formazione del “buco” dell'O₃ è stata individuata nell'immissione in atmosfera di massicce quantità di composti di origine antropogenica, chiamate genericamente ODS (Ozone-Depleting Substances). Tra queste vi sono: i CFC (clorofluorocarburi); i cosiddetti halons (composti estinguenti come il bromoclorodifluorometano, bromotrifluorometano, dibromotetrafluoroetano); il metilbromuro; il tetracloruro di carbonio; il metilcloroformio.

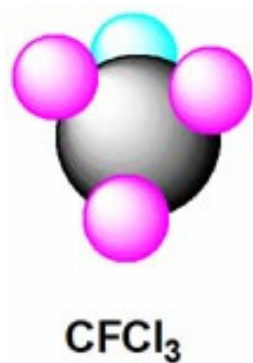


Fig. 2.14 *Formula di struttura dei CFC.*

I clorofluorocarburi non sono tossici e sono chimicamente inerti e proprio per queste ottime caratteristiche, il loro utilizzo è stato massiccio: sono stati impiegati come liquidi refrigeranti nei frigoriferi e nei condizionatori, come solventi, come

isolanti termici, come propellenti, nella produzione di schiume espanse, negli estintori (Fig. 2.15).

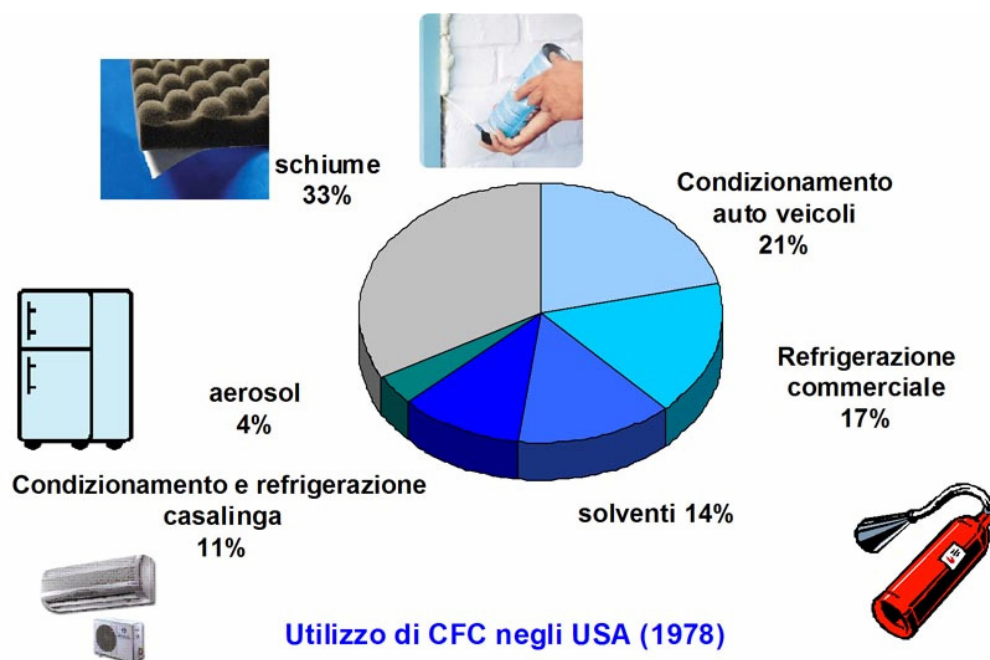


Fig. 2.15 Utilizzi dei CFC negli U.S.A. prima della loro messa al bando.

Queste molecole complesse sono estremamente persistenti ed inerti nei confronti dei normali processi di degradazione che naturalmente provvedono a ripulire l'atmosfera dalla maggior parte degli inquinanti. Sono quindi in grado di raggiungere l'ozonosfera e di decomporre le molecole di O_3 . Sotto l'azione dei raggi ultravioletti, infatti, le molecole dei CFC si decompongono in atomi di Cl e in altri derivati clorurati, che, a loro volta, reagiscono con l' O_3 e lo convertono in O_2 , liberando ClO che va a degradare altre molecole di O_3 (Fig. 2.17) [21].

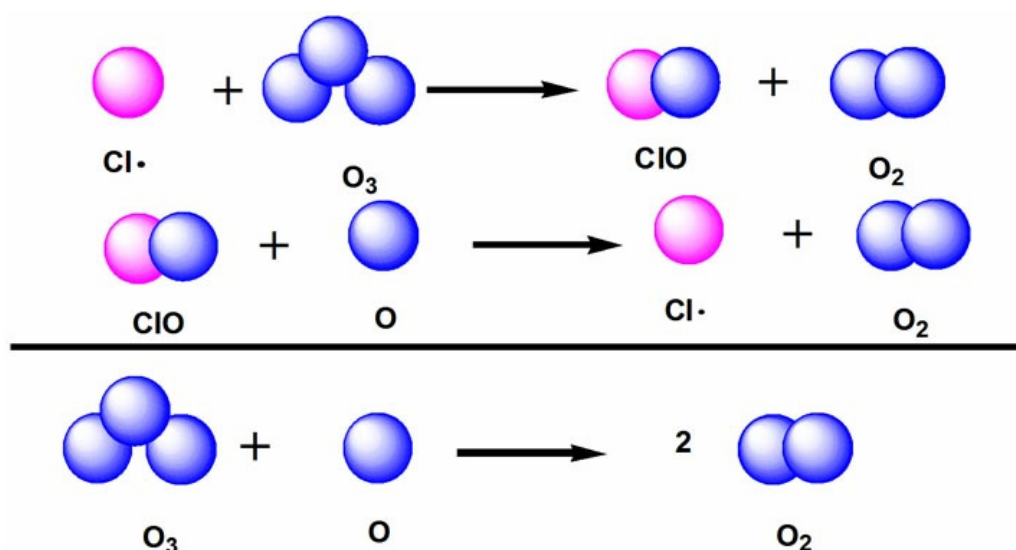


Fig. 2.16 *Reazione tra cloro radicale e ozono.*

La necessità di affrontare il fenomeno considerandone tutti gli aspetti e le ripercussioni su scala globale ha spinto i rappresentanti delle comunità scientifica, politica ed economica a confrontarsi in periodici incontri, che hanno l'obiettivo di stabilire strategie comuni di intervento. Il primo incontro riguardante il buco dell'ozono fu la Conferenza di Vienna (1985). Nel 1987 il Protocollo di Montréal segnò la messa al bando dei CFC (la produzione ed il consumo di CFC nell'Unione Europea sono rapidamente diminuiti (Fig. 2.17) [23]); la persistenza di questi composti in atmosfera, d'altra parte, fa sì che eventuali effetti positivi dei provvedimenti in favore dell'atmosfera si manifestino dopo numerosi anni.

Per monitorare costantemente il fenomeno del buco nell'ozono, nel 1991 la NASA lanciò in orbita un satellite artificiale di 7 tonnellate di peso (l'Upper Atmosphere Research Satellite, satellite per la ricerca sull'alta atmosfera).

Da una quota di 600 km, il satellite continua a inviare a terra dati sulle variazioni della concentrazione di O_3 ad altitudini differenti, oltre ad altri dati che hanno consentito di tracciare una mappa completa della composizione chimica degli strati più alti dell'atmosfera.

La riduzione dello strato di ozono viene osservata ogni anno nel periodo compreso tra settembre e ottobre. Un preoccupante fenomeno è stato registrato nel settembre 2002: il buco antartico si è suddiviso in due parti, assumendo una forma "a otto", ciascuna delle quali si è estesa allontanandosi dalla zona occupata originariamente.

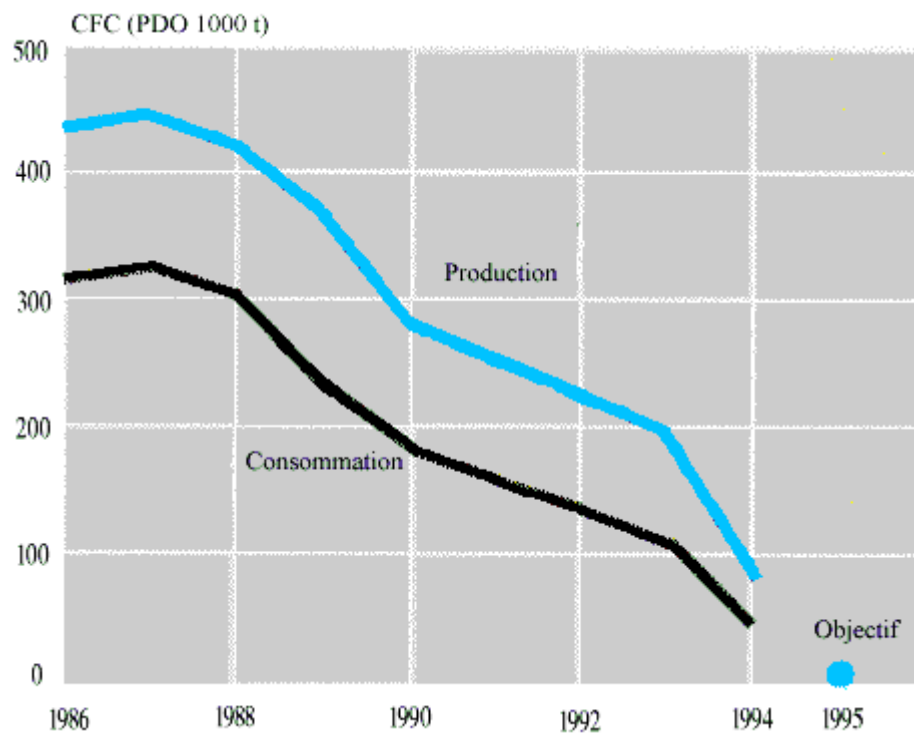


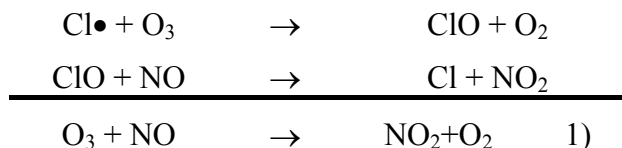
Fig. 2.17 *Produzione e consumo dei CFC nell'Unione Europea (migliaia di tonnellate).*

L'anomalia è stata osservata per la prima volta da quando è iniziato il monitoraggio della deplezione dell'ozono e sembra causata dalle intense perturbazioni dell'atmosfera verificatesi nei mesi precedenti.

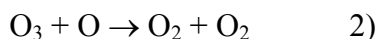
I clorofluorocarburi sono stati sostituiti nei loro impieghi con altri composti meno pericolosi per l'O₃: i perfluorocarburi PFC, composti che non contengono cloro e gli idroclorofluorocarburi HCFC, composti che oltre a carbonio, cloro e fluoro contengono anche idrogeno. Gli HCFC sono meno pericolosi per l'O₃ stratosferico perché meno persistenti e più degradabili dei primi CFC.

NO_x

Oltre ai CFC anche gli NO_x svolgono un importante ruolo nella distruzione dell'O₃, nella stratosfera infatti entrano a far parte di una catena di reazioni che provoca la distruzione dell'ozono:

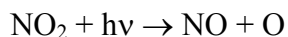


L'ozono può essere distrutto dalla seguente reazione con ossigeno atomico:



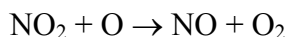
L'NO₂ si comporta diversamente con l'O₃ a seconda della quantità di ossigeno atomico che riesce a incontrare.

A quote non elevate, dove la concentrazione di ossigeno atomica è piccola, prevale la dissociazione ad opera della radiazione solare:



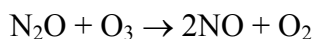
L'ossigeno così prodotto è pronto a reagire con l'ozono secondo la reazione 2), distruggendolo.

A quote superiori, dove la concentrazione di ossigeno atomico è più elevata, è prevalente la seguente reazione:



In questo ultimo caso l'NO prodotto va ad aggiungersi alla reazione 1) diminuendo la quantità di O₃.

L'N₂O, relativamente inerte nella troposfera, si diffonde nella stratosfera dove subisce fotolisi o reagisce con l'ozono fornendo NO:



L' N_2O , oltre a distruggere direttamente una certa quantità di O_3 , rappresenta quindi una fonte importante per gli ossidi d'azoto stratosferici responsabili delle reazioni 1) e 2).

2.3.5 NEBBIE E PIOGGE ACIDE

Già nel 1852 il chimico inglese Angus R. Smith aveva scoperto una correlazione tra la presenza di inquinanti atmosferici nell'area di Manchester e l'acidità delle precipitazioni (Fig. 2.18a); vent'anni dopo usò il termine "pioggia acida". Probabilmente questo problema è stato il primo e più discusso tema ecologico nel Nord America e in Europa negli anni '80, vista l'elevata vastità delle aree coinvolte (Fig. 2.18b). Queste aree sono particolarmente a rischio in quanto hanno suoli a capacità tamponante troppo bassa per poter neutralizzare le grandi quantità di deposizioni acide che ricevono. I danni alle piante sono molteplici, infatti l'acidificazione del suolo oltre a provocare lesioni all'apparato radicale, favorisce anche la lisciviazione delle sostanze nutritive e degli ioni metallici dal suolo stesso. Ciò sottopone la pianta ad un grave stress idrico e alla carenza di sostanze nutritive. Si assiste inoltre ad anomalie funzionali delle foglie che ne riducono la resistenza al gelo e agli attacchi di parassiti (funghi e insetti).

Gli effetti più rilevanti quando la pioggia possiede un pH acido (< 5.65) sono stati riscontrati sulle aree boschive e sui corpi d'acqua dolce (con effetti negativi sulla flora e sulle specie ittiche più sensibili) portando fiumi e laghi a possedere un pH inferiore a 5.

Le piogge acide sono causate essenzialmente dagli SO_x e dagli NO_x , presenti in atmosfera sia per cause naturali che per effetto delle attività umane e che portano alla formazione rispettivamente di H_2SO_4 e HNO_3 . Il rapporto NO/SO_2 nella pioggia è aumentato sin dall'ultimo dopoguerra: ciò è in relazione, almeno in parte, alla diffusione dei veicoli a motore, responsabili dell'emissione di NO_x .

Tra i componenti minori sono talvolta importanti l' HCl e alcuni acidi organici. La presenza di cloruri può derivare anche da un'origine marina dei costituenti delle precipitazioni, ma le fonti antropiche sono, di gran lunga, le effettive responsabili del fenomeno, che è caratterizzato dal manifestarsi spesso a distanze anche notevoli (parecchie centinaia di chilometri) dalle sorgenti di inquinanti.

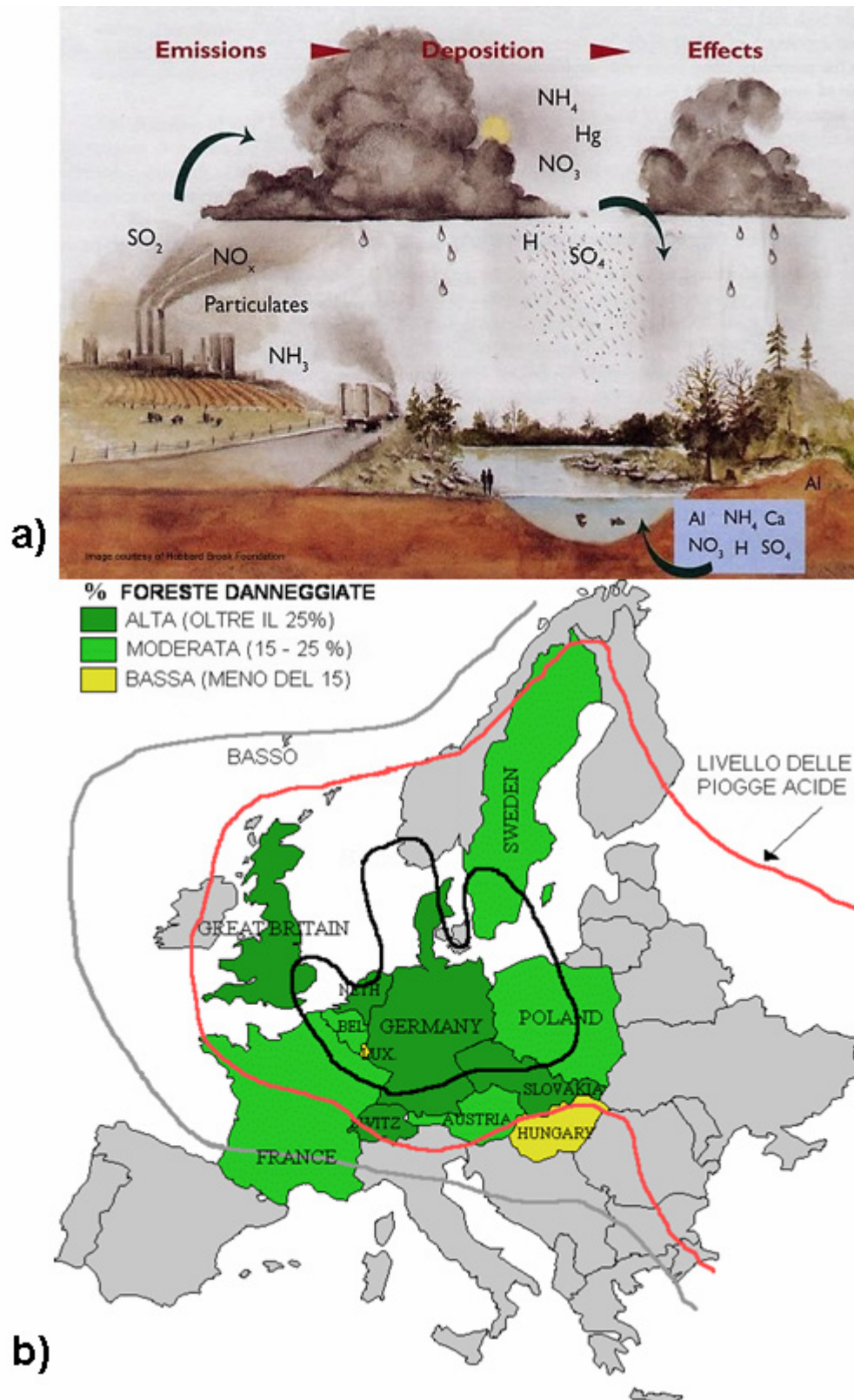


Fig. 2.18 a) Schema di formazione della pioggia acida; **b)** Aree coinvolte dalla pioggia acida su piante negli anni 80-90.

Confrontando la produzione pro-capite tra cittadini degli Stati Uniti rispetto a quelli dell'UE nel 1999, è evidente come i primi abbiano un peso decisamente superiore sull'ambiente (Tab. 2.6) [24].

	SO _x Kg/pro-capite	SO _x Kg/pro-capite
U.S.A.	63	85
E.U.	18	26

Tab. 2.6 *produzione pro-capite espressa in Kg a persona (dati delle popolazioni totali di 271 milioni per gli Stati Uniti e di 376 milioni per l'UE).*

Formazione delle nuvole e della pioggia acida

Esiste in atmosfera una grande varietà di nubi che sono classificate dai meteorologi a seconda delle loro proprietà fisiche (cirri, cumuli, strati, ecc.).

Tutti i tipi di nube sono però prodotte da un unico meccanismo, come risultato del moto ascendente dell'aria. Quando l'aria sale a quote più elevate si espande e la sua temperatura diminuisce; al tempo stesso la sua umidità relativa cresce.

Quando l'umidità relativa raggiunge il 100%, molecole di acqua condensano e danno luogo ad un elevato numero di goccioline che costituiscono le nubi. E' importante da considerare che la condensazione spontanea, se pur possibile, non potrebbe avvenire nelle condizioni termodinamiche dell'atmosfera terrestre senza la presenza di particelle chiamate, appunto, "nuclei di condensazione". E' su queste particelle che le molecole di vapore possono condensare per formare le goccioline di nube.

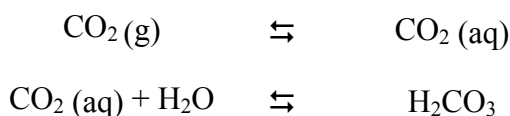
I nuclei di condensazione (CCN "Could Condensation Nucleus") sono particelle di dimensioni variabili e comprese tra 0,05-1 μm , la loro origine è sia naturale che antropogenica.

Molto importante è quindi la composizione chimica dei CCN sui quali il vapore acqueo si condensa. Durante il tempo di vita le goccioline che si formano possono catturare inquinanti e particolato e dare luogo ad ulteriori reazioni chimiche al loro interno.

Un discorso a parte deve essere fatto per quanto riguarda l'acidità delle goccioline, il loro pH è il risultato del bilancio delle concentrazioni delle specie acide e di quelle basiche.

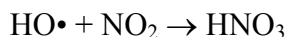
Sono generalmente presenti, come acidi, H_2SO_4 e HNO_3 che si disciolgono nella fase gassosa; mentre l'ammoniaca è l'unica specie gassosa presente in atmosfera avente carattere basico, capace quindi di neutralizzare l'acidità delle nubi.

Una deposizione atmosferica umida è considerata acida quando il suo pH è inferiore a 5.65, valore per il quale l'acqua piovana risulta essere in equilibrio con il biossido di carbonio:

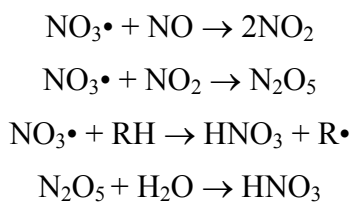


La CO_2 è naturalmente presente nell'atmosfera in concentrazione di 350 ppm.

Durante il giorno come si è visto nel paragrafo 2.3.3 l' NO subisce una grande varietà di reazioni che lo portano a stati di ossidazione più elevati. Una delle conseguenze è la produzione di HNO_3 :



Durante la notte invece abbiamo un'altra serie di reazioni generate dall' $\text{NO}_3\cdot$ prodotto durante il giorno (reazione 4) paragrafo 2.3.3):



In tabella 2.7 sono riportate le concentrazioni dei componenti principali in diversi tipi di nubi; la concentrazione totale degli inquinanti nelle goccioline di nebbia campionate in Pianura Padana è molto elevata rispetto ad altri tipi di nebbie. Questo è dovuto al fatto che la nebbia si forma negli strati prossimi a quelli del suolo, dove la concentrazione degli inquinanti è molto più elevata [21].

Componenti	Nebbie	Nubi che intercettano il suolo	Nubi in alta quota	Nubi in alta quota
	Pianura padana 1989-1990	(Svizzera) 1990-1991	California (U.S.A.) 1980	Washington (U.S.A.) 1980
H⁺	4	23	0,3-25	3-79
SO₄²⁻	1550	300	96-404	15-152
NO₃⁻	1650	490	48-222	5-40
NH₄⁺	2900	660	56-228	-
pH	5,40	4,63	4,6-6,6	4,1-5,6

Tab. 2.7 Componenti principali in diversi tipi di nube. Concentrazione in $\mu\text{eq/l}$.

Il valore di pH, mediamente più elevato della nebbia in Pianura Padana è dovuto al fatto che in questa area vi è una concentrazione di ammoniaca molto più alta, che deriva principalmente dalle attività agricole, che è in grado di neutralizzare l'acidità delle goccioline.

Componenti	Hubbard Brook New Hampshire (zona rurale) 1963-1982	Milano (area urbana) 1990	Isola di Amsterdam Oceano Indiano (area remota) 1980-1987
H⁺	69,3	42	8,4
SO₄²⁻	54,00	103,00	4,80
NO₃⁻	23,50	69,00	1,60
NH₄⁺	10,60	89,00	2,40
Forza ionica (IS)	184,40	423,00	605,1 (18,3)*
pH	4,16	4,38	5,08

Tab. 2.8 Concentrazione nelle precipitazioni ($\mu\text{eq/l}$). Il valore IS rappresenta la somma delle concentrazioni equivalenti di tutte le specie ioniche (anche quelle non elencate in tabella). * Forza ionica del campione senza sale marino (NaCl).

I maggiori costituenti delle goccioline di nube sono anche i principali composti presenti nelle precipitazioni; la tabella 2.8 riporta la concentrazione media delle precipitazioni in alcune regioni caratterizzate da diversi livelli di inquinamento.

Nel caso di Milano, il valore della forza ionica delle precipitazioni è dovuto essenzialmente a contributi antropici, mentre nell'altro caso estremo dell'Isola di Amsterdam, isolata nell'Oceano Indiano, il 97 % della forza ionica è dovuto agli ioni di Na^+ e Cl^- componenti il sale marino.

2.3.6 EFFETTO SERRA

L'effetto serra è un fenomeno senza il quale la vita come la conosciamo adesso non sarebbe possibile. Questo processo consiste in un riscaldamento del pianeta per effetto dell'azione dei cosiddetti gas serra, composti presenti nell'aria a concentrazioni relativamente basse (CO_2 , vapore acqueo, CH_4 , ecc.). I gas serra permettono alle radiazioni solari di passare attraverso l'atmosfera mentre ostacolano il passaggio verso lo spazio di parte delle radiazioni infrarosse provenienti dalla superficie terrestre e dalla bassa atmosfera (il calore ri-emesso); in pratica si comportano come i vetri di una serra e favoriscono la regolazione ed il mantenimento della temperatura terrestre ai valori odierni (Fig. 2.19).

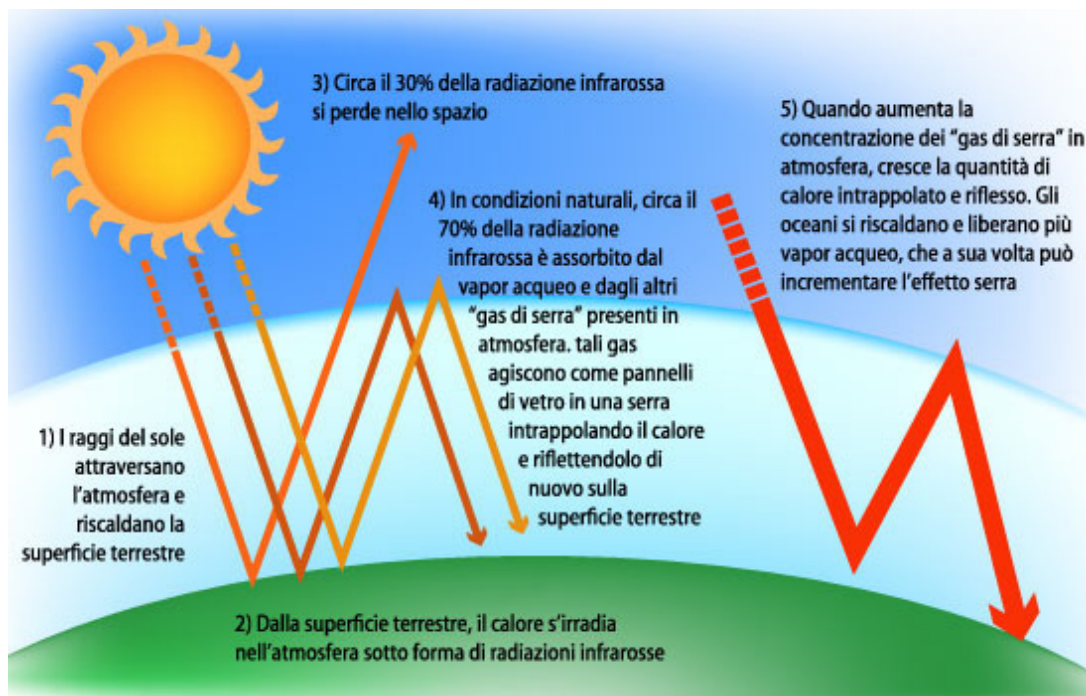


Fig. 2.19 Schema del funzionamento dell'effetto serra.

Questo processo è sempre avvenuto naturalmente e fa sì che la temperatura della Terra sia circa 33°C più calda di quanto lo sarebbe senza la presenza di questi gas.

Le attività umane hanno e continuano ad alterare la composizione chimica dell'atmosfera a partire dall'era industriale (Tab. 2.9), in cui la concentrazione di CO₂ era di 280 ppm, mentre oggi, ha raggiunto i 370 ppm e si supererà i 550 ppm entro la fine del secolo. Il Comitato Intergovernativo sui Cambiamenti Climatici (IPCC) ritiene che la temperatura media del pianeta sia aumentata di circa 0,6°C

Year	CO ₂ (ppmv)	CH ₄ ppbv	CO ^a ppbv	N ₂ O ppbv	NO _x ^a ppbv
1850/60 ^b	287	840	51	285	0.11
1880 ^b	289	880	57	288	0.11
1900 ^c	296	974	64	292	0.11
1920 ^b	302	1020	66	293	0.19
1940 ^b	308	1120	68	294	0.33
1960 ^{c,d}	316	1270	73.5	297	0.57
1970 ^{c,e}	325	1421	79.9	299	0.75
1980 ^{c,e}	337	1570	87.7	303	0.98
1990 ^{c,e}	354	1700	79.7	310	1.29

dal 1861.

Tab. 2.9 Concentrazioni dei principali gas serra a partire dalla fine del XIX secolo; ^a [29]; ^b [30]; ^c [26]; ^d [31]; ^e [27].

Inoltre, sulla base delle tendenze attuali di emissione dei gas serra, vi è la stima di un ulteriore aumento della temperatura terrestre tra 1,4 e 5,8°C nel periodo fra il 1990 e il 2100 (Fig. 2.20). Il conseguente cambiamento climatico comporterà delle implicazioni estremamente significative a carico della salute dell'uomo (epidemie in zone mai raggiunte prima) e dell'integrità dell'ambiente. Il clima infatti influenza fortemente l'agricoltura, la disponibilità delle acque, la biodiversità (crescita imprevedibile di alcune specie di insetti), la richiesta dell'energia (ad esempio per il raffreddamento) e quindi l'economia mondiale.

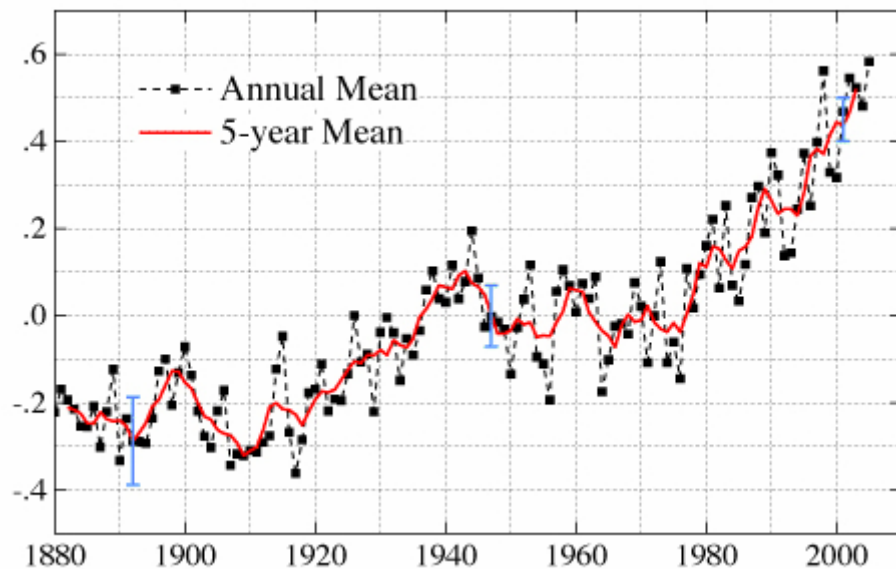


Fig. 2.20 *Analisi dei dati meteorologici della temperatura dell'aria derivato dalla rete meteorologica delle stazioni negli U.S.A. [25].*

Oltre alla CO_2 ci sono altri gas in grado di accrescere l'effetto serra:

1. CH_4 cresce dello 0,5% all'anno ed è prodotto dall'estrazione, dagli allevamenti di bovini e da decomposizioni organiche,
2. NO_x da tutte le attività umane e biologiche,
3. CFC, che sono stati banditi a livello di produzione in alcuni paesi, sono tutt'ora usati come solventi per la pulizia dei microcircuiti.

Questi gas possiedono una capacità differente di contribuire all'effetto serra; questa capacità è misurata con il "Global Warming Potential" (GWP) che misura di quanto un dato gas contribuisce all'effetto serra. Questo indice è stato proposto a partire dal 1990 [26-28] e prevede una scala relativa che confronta il gas considerato con un'uguale massa di CO_2 , il cui GWP è per definizione pari a 1. Questo valore viene calcolato tramite un rapporto tra il riscaldamento causato da un qualsiasi tipo di gas, in un tempo di riferimento differente, ed il riscaldamento causato nello stesso periodo dalla CO_2 nella stessa quantità. In questo modo si misura la pericolosità dei diversi gas serra evidenziando la loro incidenza sull'effetto serra. In tabella 2.10 vengono riportati alcuni esempi, da dove si può facilmente comprendere che una tonnellata di CFC-11 provoca un incremento dell'effetto serra pari a quello prodotto da 5.000 tonnellate di CO_2 .

Gas	Persistenza (anni)	Global Warming Potential (tempo di riferimento)		
		20 anni	100 anni	500 anni
CO ₂		1	1	1
CH ₄	12.0	62	23	7
N ₂ O	114	275	296	156
CFC-11	55	4500	3400	1400
CFC-12	116	7100	7100	4100
CFC-13	400	11000	13000	15000

Tab.2.10 Valori di Global Warming Potential per differenti gas.

Per questa ragione l'11 dicembre 1997 più di 160 paesi hanno firmato il "Protocollo di Kyoto" che prevede l'obbligo da parte dei governi dei paesi industrializzati di operare una drastica riduzione delle emissioni di elementi inquinanti [CO₂, CH₄, NO_x, idrofluorocarburi (HFC), perfluorocarburi (PFC) e esafluoro di zolfo (SF₆)] in una misura non inferiore al 5,2% rispetto alle emissioni rispettivamente registrate nel 1990 (considerato come anno base), nel periodo 2008-2012.

Il Protocollo è stato approvato a nome della Comunità Europea con la direttiva 2002/358/CE (con una riduzione per l'UE delle emissioni pari all'8%, mentre per l'Italia l'obbligo di riduzione delle emissioni deve essere pari al 6,5% rispetto ai livelli del 1990).

Con tale decisione la Comunità Europea ha espresso la volontà di adempiere, congiuntamente ai suoi Stati membri, all'impegno internazionale di riduzione delle emissioni assunto con la firma e la ratifica del Protocollo di Kyoto.

Perché l'intero trattato potesse entrare in pieno vigore si richiedeva che fosse ratificato da non meno di 55 nazioni firmatarie e che le nazioni che lo avessero ratificato producessero almeno il 55% delle emissioni inquinanti; quest'ultima condizione è stata raggiunta solo nel novembre del 2004, quando anche la Russia ha perfezionato la sua adesione.

Premesso che l'atmosfera contiene 3 milioni di megatonnellate (Mt) di CO₂, il protocollo prevede che i Paesi industrializzati riducano del 5% le proprie emissioni di quel gas. Il mondo immette 6.000 Mt di CO₂, 3.000 dai Paesi industrializzati e 3.000 da quelli in via di sviluppo. Per cui con queste restrizioni si dovrebbe immetterne 5.700 anziché 6.000, sul totale di 3 milioni di Mt, ma dato

l'elevato costo della riduzione è facile capire perché il protocollo non abbia raggiunto grandi adesioni.

Il Protocollo di Kyoto prevede anche lo scambio (acquisto e vendita) di quote di emissione di questi gas. Lo scambio di quote di emissioni di gas denominato Emission Trading System (ETS), ha il fine di ridurre le emissioni di CO₂ *“secondo criteri di efficacia dei costi ed efficienza economica”*. Tale sistema consente di rispondere agli obblighi di riduzione delle emissioni attraverso l'acquisto dei diritti di emissione.

Il sistema di Emission Trading introdotto anche dalla Direttiva 2002/358/CE è un sistema di tipo “Cap & Trade” che prevede la fissazione di un limite massimo (cap) alle emissioni realizzate dagli impianti industriali che producono gas ad effetto serra; tale limite è fissato attraverso l'allocazione di un determinato numero di quote di emissioni a ciascun impianto.

Le quote (European Unit Allowance - EUA) attribuiscono il diritto ad immettere una tonnellata di CO₂ equivalente in atmosfera nel corso dell'anno di riferimento della quota stessa, e vengono assegnate alle aziende grandi emettitrici di CO₂ (produttori di energia per combustione e raffinerie, industrie dei metalli ferrosi, cementifici, vetrerie, prodotti ceramici, cartiere e produttori di carta e cartone) per poter continuare ad esercitare la loro attività attraverso i Piani Nazionali di Assegnazione (PNA).

L'eventuale surplus di quote (differenza positiva tra le quote assegnate ad inizio anno e le emissioni effettivamente immesse in atmosfera) potrà essere accantonato o venduto sul mercato.

La tabella 2.11 offre un quadro sintetico della situazione a livello di Paese. È possibile vedere come quasi tutti i Paesi abbiano distribuito quote in misura inferiore alle emissioni previste. Ciò implica, a livello aggregato di Paese e/o di Unione Europea, un eccesso di domanda rispetto all'offerta.

	Totale permessi allocati 2005-07 (mil. tonn. CO ₂)	Quota tot. permessi su totale UE (%)	Permessi allocati (a) (mil. tonn. CO ₂ /a)	Emissioni previste (b) settore ETS	Differenza (b) – (a) (%)	Impianti coinvolti (n.)	Registro nazionale attivo anche parzialm.	Kyoto target (%)
Austria	99	1,5	33,0	34,8	5	205	Si	-13
Belgio	188,8	2,9	62,9	77,4	19	363	Si	-7,5
Cipro	16,98	0,3	5,7			13	No	-
Danimarca	100,5	1,6	33,5	39,5	15	378	Si	-21
Estonia	56,85	0,9	19,0	19,0	0	43	Si	-8
Finlandia	136,5	2,1	45,5			535	Si	0
Francia	469,5	7,2	156,5	159,5	2	1172	Si	0
Germania	1497	23,1	499,0	501,0	0	1849	Si	-21
Grecia	223,2	3,4	74,4	76,0	2	141	No	25
Irlanda	67	1,0	22,3	23,0	3	143	Si	13
Italia	666,47	10,3	222,2	258,1	14	1240	No	-6,5
Lettonia	13,7	0,2	4,6	4,6	0	95	Si	-8
Lituania	36,8	0,6	12,3	13,0	6	93	Si	-8
Lussemburgo	10,07	0,2	3,4	4,6	28	19	No	-28
Malta	8,83	0,1	2,9			2	No	-
Olanda	285,9	4,4	95,3	101,3	6	333	Si	-6
Polonia	717,3	11,1	239,1	286,2	16	1166	No	-6
Portogallo	114,5	1,8	38,2	38,9	2	239	Si	27
Repubblica Ceca	292,8	4,5	97,6	107,7	9	435	Si	-8
Slovacchia	91,5	1,4	30,5	35,5	14	209	Si	-8
Slovenia	26,3	0,4	8,8	8,8	0	98	Si	-8
Spagna	523,3	8,1	174,4	176,4	1	819	Si	15
Svezia	68,7	1,1	22,9	23,8	4	499	Si	4
UK	736	11,4	245,3	247,0	1	1078	Si	-12,5
Ungheria	93,8	1,4	31,3			261	No	-6
Totale	6.541,3	100,0	2.180,8			11.428		

Tab 2.11 *Quote allocate ed emissioni previste* [32].

Con questo meccanismo nei primi sei mesi del 2005 sul mercato della CO₂ sono state scambiate circa 90 milioni di quote, di cui 65,5 tramite broker, 10,2 tramite Borsa e 15 (stimate) tramite contratti bilaterali. Queste transazioni corrispondono ad un valore stimato di 1,37 mld. euro. Nell'intero 2005 il mercato ha fatto registrare scambi pari a circa 260 mil. tonn., escludendo gli scambi bilaterali. La stima di PointCarbon nel lungo periodo prevede che il mercato globale delle quote arriverà nel 2010 a scambiare 34 mld. euro, pari a 4,5 mld. tonn. di CO₂.

Con questo meccanismo sarà l'impresa che sceglierà di:

- 1) investire portando le proprie emissioni a un livello più basso rispetto a quello fissato per legge (nel caso del progetto il limite sarà determinato per mezzo di un accordo volontario tra associazioni imprenditoriali e pubbliche amministrazioni) e recuperando una parte dei costi sostenuti vendendo le quote di emissione,
- oppure,
- 2) acquistare (per motivi congiunturali o dimensionali) questi permessi invece di investire direttamente per migliorare le prestazioni dei propri impianti,

Ogni impresa sarà, quindi, messa nelle condizioni di valutare quale combinazione di investimenti diretti e di acquisti di quote di emissione è più confacente alle proprie necessità. In questo modo l'impatto economico connesso agli obiettivi di riduzione dell'inquinamento locale e globale potrà essere contenuto.

Il commercio dei permessi di emissione sarà un commercio su scala mondiale e consentirà di acquistare un permesso di emissione da un paese che riduce le proprie emissioni più di quanto previsto dal Protocollo e quindi dispone di un credito vendibile.

Ovviamente questo meccanismo è interpretato in modo differente da alcuni Paesi: gli USA, il Giappone, il Canada e all'Australia hanno proposto che ogni paese industriale possa raggiungere il proprio obiettivo di riduzione delle emissioni di gas di serra utilizzando, senza limiti, i meccanismi di Emission Trading previsti dal Protocollo di Kyoto.

L'Unione Europea sostiene invece che la parte principale della riduzione deve essere realizzata nei paesi industrializzati perché questo, in realtà, sarebbe l'unico modo per attuare un'effettiva riduzione globale.

Ad esempio la Russia entro il 2012 sarebbe obbligata ad avere le stesse emissioni del 1990. Nel 1999 la Russia, per la crisi economica gravissima degli anni '90, ha ridotto i consumi di combustibili fossili e quindi anche le emissioni di CO₂ del 29%. Se gli USA potessero comprare questo credito russo, chiamato "hot air", che supera il loro impegno di riduzione, assolverebbero l'impegno del Protocollo senza toccare le loro emissioni nazionali che, benché riferite solo a circa il 4% della popolazione mondiale, rappresentano ben il 23% del totale delle emissioni di gas di serra.

Un secondo tema controverso riguarda i "sinks", i "pozzi" di assorbimento di carbonio. Gli USA vorrebbero inserire, sia nelle riduzioni nazionali sia nei meccanismi flessibili, gli assorbimenti prodotti dalla coltivazione delle foreste.

L'Unione Europea, data la difficoltà a misurare tali assorbimenti, teme che diventino scappatoie rispetto agli impegni nazionali di riduzione nei settori dei trasporti, della produzione di energia elettrica e industriale.

Concludendo, i Paesi del Mondo sono ben lontani da trovare un accordo definitivo che crei una regolamentazione sulle emissioni dei Gas Serra.

2.4 NORMATIVA SULL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO

Dalla prima direttiva del 1970 sulle emissioni delle automobili (70/220/CEE) ad oggi (2003/76 CE), c'è stata una riduzione globale delle emissioni degli autoveicoli superiore al 90% per il monossido di carbonio (CO), gli idrocarburi incombusti (HC), gli ossidi di azoto (NO_x) ed il particolato (PM) [15]. Le strategie adottate per ridurre l'inquinamento prodotto dagli autoveicoli riguardano: il perfezionamento dei propulsori, lo sviluppo di tecnologie catalitiche adeguate, la revisione e la regolamentazione della qualità e della composizione dei combustibili (benzina o gasolio).

2.4.1 NORMATIVE SUI COMBUSTIBILI

I prodotti petroliferi rappresentano più del 99% di tutti i combustibili utilizzati nel trasporto stradale. L'evoluzione della qualità dei carburanti e lo sviluppo di nuove tecnologie motoristiche hanno contribuito ad abbattere le emissioni veicolari negli ultimi 30 anni. I combustibili tradizionali hanno subito in questo periodo una drastica riformulazione che continuerà ad evolversi anche nel prossimo futuro per soddisfare la crescente domanda di mobilità, spinta anche e soprattutto dai paesi in via di sviluppo.

Nelle previsioni si ipotizza che nel 2020 la domanda complessiva di carburanti di origine petrolifera, dovrebbe ricominciare a crescere dopo la battuta d'arresto del 2005 (Tab. 2.12) [33]. In tale contesto il petrolio dovrebbe restare dominante con un contributo non inferiore al 97-98% del totale fabbisogno dei trasporti.

	Milioni di Tonnellate				
	1990	2004	2005	2010	2020
Gpl trasporti	1,3	1,1	1,0	1,2	1,7
Gasolio Avio	2,0	3,6	3,7	4,4	4,8
Benzina	13,5	14,6	13,5	11,0	8,9
Gasolio (autotrazione)	16,6	23,8	25,1	26,9	24,8
Gasolio (agricolo e marino)	2,4	2,6	2,7	2,9	3,0

Tab. 2.12 *Domanda dei prodotti petroliferi nel settore dei trasporti in Italia* [33].

Ciò è anche una logica conseguenza dell'evoluzione del parco autovetture italiano la cui consistenza è prevista crescere ancora marginalmente, dai 31,2 milioni di unità del 2004 ai 31,7 del 2010, per poi stabilizzarsi attorno a questo valore. E' confermata l'ulteriore aumento del parco a gasolio che da un'incidenza sul parco complessivo del 24% del 2004 dovrebbe arrivare a circa il 45% nel 2020. Con le Direttive europee 98/70/CE e 2003/17/CE sono stati fissati i nuovi limiti per la benzina e il gasolio, frutto del programma europeo Auto-Oil partito nel 1996 (Tab. 2.13). Le caratteristiche prese in considerazione nelle due Direttive riguardano sia la composizione dei carburanti che le prestazioni.

In particolare, le direttive sono andate a modificare le specifiche CEN (Comitato Europeo di Normazione) per adeguarle ai nuovi limiti entrati in vigore prima nel 2000 e poi nel 2005. Inoltre, in base al decreto legislativo 21 marzo 2005, n. 66, che ha recepito la direttiva 2003/17/CE, verranno modificate le composizioni dei combustibili che entreranno in vigore dal 1° gennaio 2009.

	Benzina super	Benzina senza piombo				
	CUNA	CUNA	EN 228			
Max livello nelle benzine	NC623-01	NC623-02	1993	2000	2005	2009
Olefine (%vol)	-	-	-	18	18	18
Aromatici (%vol)	-	-	-	42	35	35
Benzene (%vol)	5	5	5	1	1	1
Zolfo (mg/Kg)	2000	1000	500	150	50	10
Piombo (g/l)	0,3	0,013	0.013	0.005	0.005	0.005
GASOLIO (DIESEL)						
	NC623-01		1993	2000	2005	2009
Densità (Kg/m³)	865		860	845	845	845
Numero di cetano	47		47	49	51	51
PoliAromatici (% m/m)	-		-	11	11	11
Zolfo (mg/Kg)	3000		2000	350	50	10

Tab. 2.13 Caratteristiche chimico fisiche dei carburanti (CUNA = Commissione Tecnica di Unificazione dell'Autoveicolo).

Ogni prodotto dovrà inoltre rispondere a specifici parametri prestazionali ben stabiliti. Nel caso della benzina senza piombo vale la norma EN 228, che costituisce il riferimento sia per la progettazione dei motori sia per la formulazione in raffineria delle benzine. L'adozione dei limiti previsti nella Direttiva 98/70/CE per il benzene, gli aromatici e le olefine non ha tuttavia posto particolari problemi, a parte la necessità di definire o adeguare le metodologie analitiche per la loro misura. Maggiori difficoltà sono state incontrate dall'industria per definire i valori relativi sulla volatilità alla temperatura di 70°C tenuto conto del limite stabilito dalla Direttiva 98/70/CE per la tensione di vapore estiva (60 kPa max.) e per la durata della stagionalità estiva che adesso è, rispettivamente, di 5 mesi per i Paesi a clima temperato e 4 per quelli con clima artico.

Il rispetto di questi limiti ha richiesto una certa riformulazione dei carburanti con una inevitabile modifica dell'assetto impiantistico delle raffinerie.

Benzine

Nel processo di riformulazione delle benzine è stato anche utilizzato un additivo, il metil-ter-butil etere (MTBE), che altro non è che un idrocarburo ossigenato caratterizzato da un alto numero di ottano e dalla totale assenza di aromatici. Ma nella città di Santa Monica nel 1995 si scoprì che nelle forniture idriche era presente una concentrazione di MTBE inspiegabile. Nel 1997 un monitoraggio EPA rilevava che in California il 14 per cento dei pozzi urbani e il due per cento di quelli rurali contenevano livelli di MTBE superiori ai limiti di legge. Nel 1998 i pozzi californiani inquinati erano l'80 per cento. Alla fine degli anni novanta l'area coinvolta comprendeva 49 Stati degli USA e circa 100.000 siti tra pozzi e serbatoi di acqua. Contrariamente al benzene, l'MTBE non viene trattenuto negli strati superficiali; ed una volta raggiunta l'acqua profonda si disperde facilmente per la sua alta solubilità (fino a 50 gr/l) e vi resta per tempi indefiniti, in quanto scarsamente degradabile.

L'utilizzo dell'MTBE in Europa non supera l'1-3% del volume di benzina consumata, ma visti i problemi riscontrati negli U.S.A. sono numerosi gli studi da parte di governi e numerose associazioni petrolifere che cercano di sostituire l'MTBE con l'etere etil-ter-butilico (ETBE), un additivo (molto più biodegradabile) prodotto a partire da bioetanolo. Per passare dalla produzione di MTBE a quella di

ETBE, è necessario cambiare la materia prima, associando all'isobutene l'etanolo, anziché il metanolo. L'ETBE può essere ottenuto per distillazione di prodotti agricoli di varia natura:

- Cereali da amido (grano, mais, ecc.);
- Coltivazioni zuccherine (sorgo zuccherino, topinambur, bietola);
- Prodotti ortofrutticoli eccedentari;
- Residui e sottoprodotti agroindustriali (vinacce, ecc);

La capacità di distillazione installata in Italia ammonta a circa 150.000 tonnellate per anno.

Gasolio (Diesel)

Per quanto riguarda il gasolio, valgono sia la norma EN 590, che due direttive europee (98/70/CE e 2003/17/CE). Tra le caratteristiche che presentano limiti diversi a seconda delle condizioni ambientali è inclusa ovviamente la operabilità a freddo (CFPP). Inoltre a partire dal 1996-97 è stata iniziata una graduale riduzione del contenuto di zolfo da 0,2 a 0,005%.

Infine dal 1° gennaio 2005 è obbligatorio l'avvio della distribuzione sul territorio europeo (in modo geograficamente bilanciato) di diesel a 10 ppm di zolfo che diverranno gli unici dal 1° gennaio 2009 (Fig. 2.21).

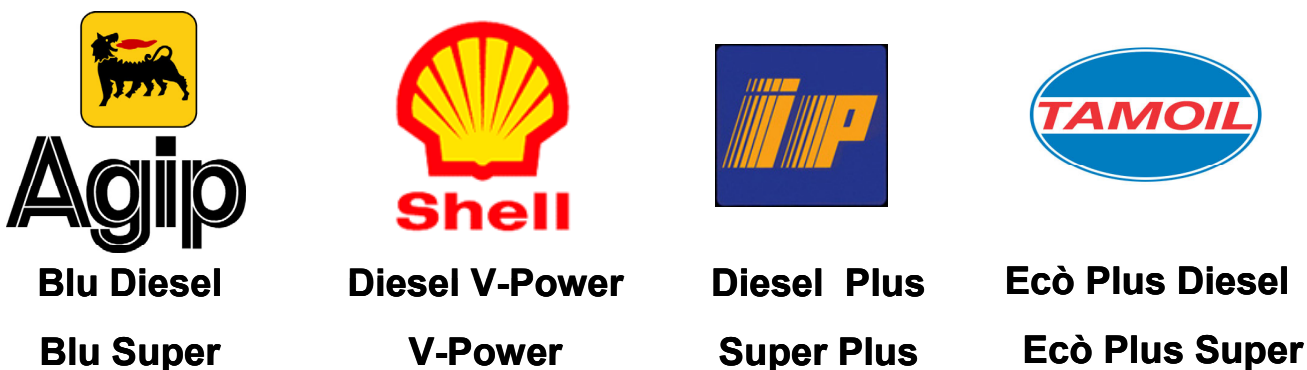


Fig. 2.21 Esempi di DIESEL e BENZINA a basso contenuto di solfo commercializzati a partire dal 2005 (dal 2009 saranno commercializzate solo questi combustibili).

A tal proposito sono stati proprio i costruttori di autoveicoli a sostenere che i sistemi di abbattimento degli NO_x per i futuri motori a benzina o diesel che saranno ad iniezione diretta (combustione magra – lean burn) richiederanno, per

un corretto funzionamento, combustibili praticamente senza zolfo (meno 10 ppm).

Rispetto a combustibili con tenore di zolfo di 50 ppm i combustibili a 10 ppm consentono una riduzione dei consumi variabile dall'1 al 5%. Benefici che debbono essere confrontati con gli incrementi delle emissioni di CO₂ dalle raffinerie legati alla produzione di questi prodotti che, tendenzialmente, sono destinati ad aumentare.

2.4.2 NORMATIVE SULLE EMISSIONI DEGLI AUTOVEICOLI

A causa della crescita vertiginosa della produzione mondiale di veicoli a motore (da 8 milioni annui nel 1950 a 50 milioni annui nel 1990 [1]) i limiti per le emissioni delle auto a benzina hanno subito nel corso degli anni un progressivo abbassamento in diversi paesi del mondo. Ovviamente anche in Italia si è intervenuti sulle emissioni degli autoveicoli attraverso una serie di interventi legislativi più o meno specifici, spesso emanati dopo aver recepito le normative CE. Il quadro che ne risulta è spesso confuso e frammentario. Dal 1982 le regolamentazioni della Comunità Europea hanno riguardato i veicoli ad iniezione elettronica, che oltre a disciplinare la composizione dei combustibili (benzina e gasolio) hanno riguardato anche l'applicazione e lo sviluppo di dispositivi atti al trattamento dei gas di scarico, in particolare all'introduzione dei catalizzatori three-way.

In materia di inquinamento causato da veicoli a motore, la Comunità Europea ha emanato una serie di direttive che riguardano i differenti aspetti dei veicoli (non vengono stabiliti limiti per le emissioni di polveri sottili per le vetture a benzina poiché la combustione di tale carburante ne produce in quantità minima):

- **Euro 1 (93/59 CEE)** La normativa dal 1992 limita le emissioni per le auto a 8 g/kWh di NO_x e - per le sole vetture diesel - 0.36 g/kWh di polveri fini. La normativa ha obbligato le case costruttrici ad adottare la prima marmitta catalitica e l'alimentazione ad iniezione.
- **Euro 2 (96/69/CE)** La normativa dal 1995 ha ridotto ulteriormente le emissioni per le auto a 7 g/kWh di NO_x e - per le sole vetture diesel - 0.15 g/kWh di polveri fini; per i mezzi pesanti 8 g/kWh di NO_x e 0.36 g/kWh di PM.
- **Euro 3 (98/77/CE rif. A 98/69/CE rif. A)** Con questa a normativa sono cambiati non solo i limiti, ma soprattutto le metodologie di prova e di misura,

passando da g/KWh a g/Km. Dal 2001 le case costruttrici hanno dovuto ridurre le emissioni del diesel a 0.5 g/km di NO_x e di 0.05 g/km di polveri fini (PM). Per le auto a benzina i limiti sono posti a 0.15 g/Km NO_x. Per i mezzi pesanti a 5 g/kWh di NO_x e 0.1 g/kWh di PM.

- **Euro 4 (2001/100/CE B)** dal 2006 limita le emissioni per le auto diesel a 0,25 g/km di NO_x e a 0,025 g/km di polveri fini (PM10). Per le auto a benzina i limiti sono posti a 0,08 g/km NO_x. Per i mezzi pesanti a 3,5 g/km di NO_x e 0,02 g/km di PM.
- **Euro 5 ed Euro 6 (CE 715/2007)** imporranno restrizioni ancor più severe dal 2009 e 2014.

La California, per quanto riguarda i motori a benzina, è stato uno degli stati americani guida per quanto riguarda i limiti dei gas emessi da un veicolo, e nella tabella 2.14 vengono riportati i grammi di inquinante per distanza percorsa.

Anno	Limiti di emissione (g/miglia)		
	CO	HC	NO
1970	23,0	2,200	-
1972	39,0	3,200	3,2
1975	9,0	0,900	2,0
1977	9,0	0,410	1,5
1980	8,0	0,390	1,0
1981	3,4	0,410	1,0
1993	3,4	0,260	0,4
1994	3,4	0,130	0,4
1997	3,4	0,075	0,2
2004	1,7	0,075	0,2

Tab. 2.14 *Variazione negli anni dei limiti di emissione (g/miglia) in California per motori a benzina [34].*

In Europa si sono definite le emissioni (Tab. 2.15) in base alla massa del veicolo, al tipo di alimentazione (benzina o diesel) ed al suo utilizzo (veicoli ordinari o commerciali).

	Classe	Massa Veicolo Kg	Valori LIMITI							
			CO (g/km)		HC (g/km)		NOx (g/km)		PM (g/km)	
			Benz.	Diesel	Benz.	Diesel	Benz.	Diesel	Benz.	Diesel
Euro 3 (2000)	I	1305 <	2,3	0,64	0,20	—	0,15	0,50	0,05	0,05
	II	1305 < 1760	4,17	0,80	0,25	—	0,18	0,65	0,07	0,07
	III	< 1760	5,22	0,95	0,29	—	0,21	0,78	0,10	0,10
Euro 4 (2005)	I	1305 <	1,0	0,50	0,10	—	0,08	0,25	0,025	0,025
	II	1305 < 1760	1,81	0,63	0,13	—	0,10	0,33	0,04	0,04
	III	< 1760	2,27	0,74	0,16	—	0,11	0,39	0,06	0,06
Euro 5 (2009)	I	1305 <	1,00	0,50	0,10	—	0,06	0,18	0,005	0,005
	II	1305 < 1760	1,81	0,63	0,13	—	0,075	0,235	0,005	0,005
	III	< 1760	2,27	0,74	0,16	—	0,082	0,28	0,005	0,005
Euro 6 (2014)	I	1305 <	1,00	0,50	0,10	—	0,06	0,08	0,005	0,005
	II	1305 < 1760	1,81	0,63	0,13	—	0,075	0,105	0,005	0,005
	III	< 1760	2,27	0,74	0,16	—	0,082	0,125	0,005	0,005

Tab. 2.15 Normative Euro 3, 4, 5 e 6 a confronto per motori a benzina o diesel, in base alla massa del veicolo.

Dalla tabella 2.15 si può notare come passando da una normativa ad un'altra i limiti si dimezzino ad ogni passaggio, costringendo i costruttori di autoveicoli a investire molto in nuove tecnologie. In questo senso una spinta maggiore viene impartita in paesi come gli U.S.A. ed il Giappone dove i limiti sono ancor più restrittivi di quelli europei (Fig. 2.22 e 2.23).

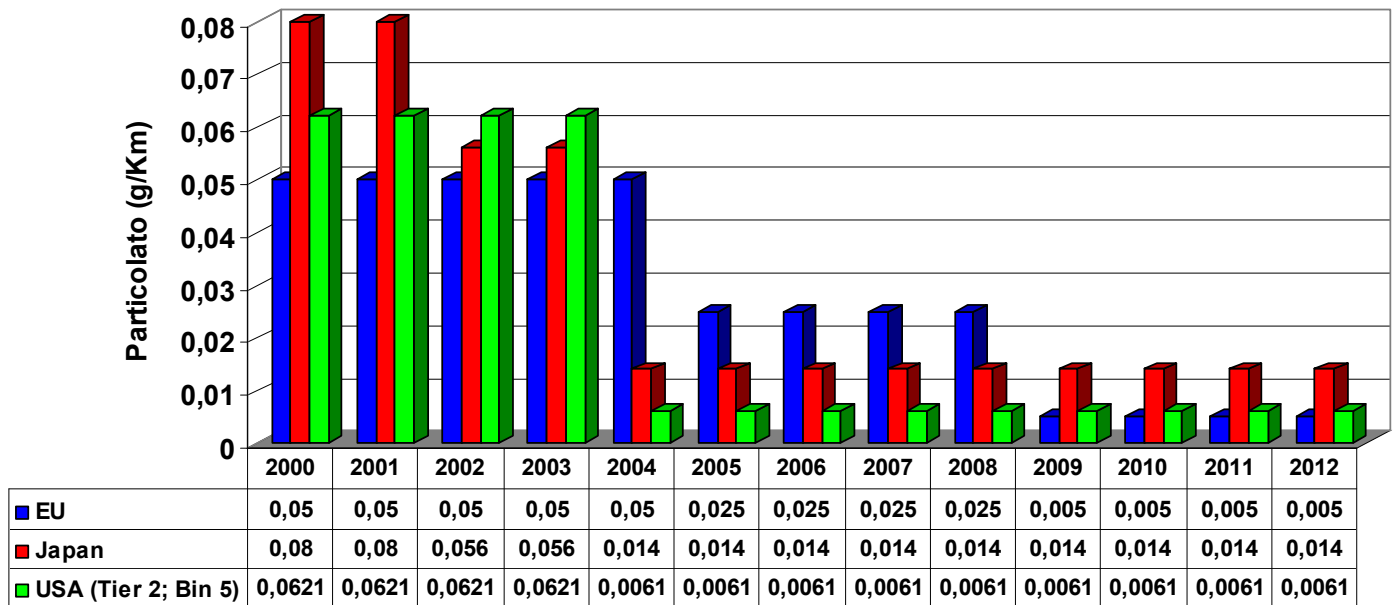


Fig. 2.22 Limiti per le emissioni di particolato da motori Diesel (g/Km) confronto.

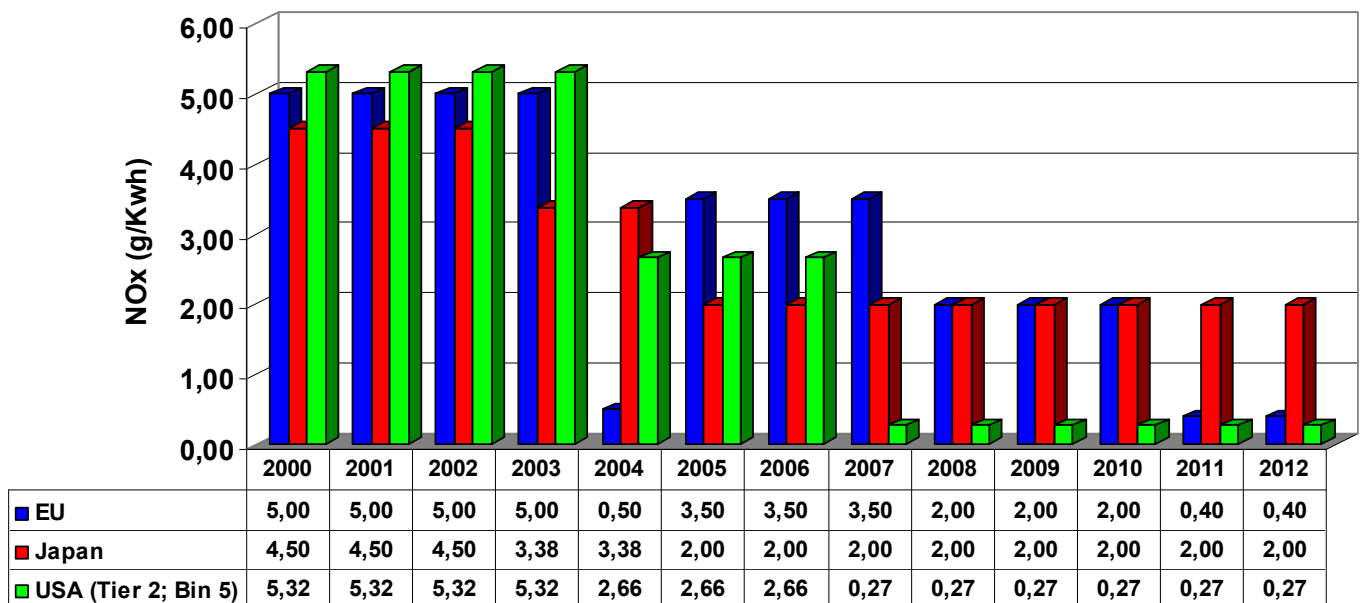


Fig. 2.23 Limiti per le emissioni di NO_x da motori Diesel (g/kWh) confronto.

Nonostante l'impegno della Comunità Europea a promuovere regolamenti e normative sempre più restrittive le emissioni complessive di NO_x sono comunque elevate.

Nella figura 2.24 viene rappresentata la media delle emissioni di NO_2 prodotte a livello mondiale ed europeo fra il gennaio 2003 e giugno 2004. Tramite le osservazioni effettuate dallo strumento SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography - spettrometro ad assorbimento per scansione di immagini destinato alla cartografia atmosferica), a bordo del satellite Envisat dell'ESA, gli scienziati hanno prodotto una serie di immagini della distribuzione di NO_x (l'immagine mostra la densità verticale troposferica media globale della colonna del NO_2).

Lo strumento funziona misurando la luce solare, trasmessa, riflessa e dispersa dall'atmosfera terrestre o dalla superficie nella regione dell'ultravioletto, della radiazione visibile e in quella prossima agli infrarossi. Con una zona illuminata di circa 960 km, è in grado di coprire l'intera superficie del pianeta ogni sei giorni.

Questa mappa indica il valore medio di tutti i dati disponibili, raccolti nel corso di 18 mesi. Questo tipo di indicazione permette di ridurre l'effetto delle variazioni stagionali dovute sia alla combustione di biomasse sia alla variazione delle attività antropiche nel corso dell'anno.

Le elevate distribuzioni verticali di NO_2 sono associate alle principali città del Nord America e dell'Europa del Nord, assieme ad altri siti quali Città del Messico in America Centrale e le centrali a carbone del Sud Africa, situate in prossimità dell'altopiano orientale Highveld.

Dall'immagine si può osservare anche una concentrazione molto elevata sulla Cina nordorientale, mentre nell'Asia sudorientale e su gran parte dell'Africa la presenza di NO_2 è dovuta dalla combustione di biomasse. In alcune ubicazioni sono invece visibili le scie delle imbarcazioni: ad esempio nel Mar Rosso e nell'Oceano Indiano, tra l'estremità meridionale dell'India e l'Indonesia. Le colonne di fumo delle navi che percorrono queste rotte inviano una grande quantità di NO_2 nella troposfera. Per quanto riguarda l'Italia la maggior concentrazione si registra nel nord, dove la maggiore concentrazione di industrie, di scambi commerciali e la tipologia di clima permettono una maggiore concentrazione dell' NO_2 .

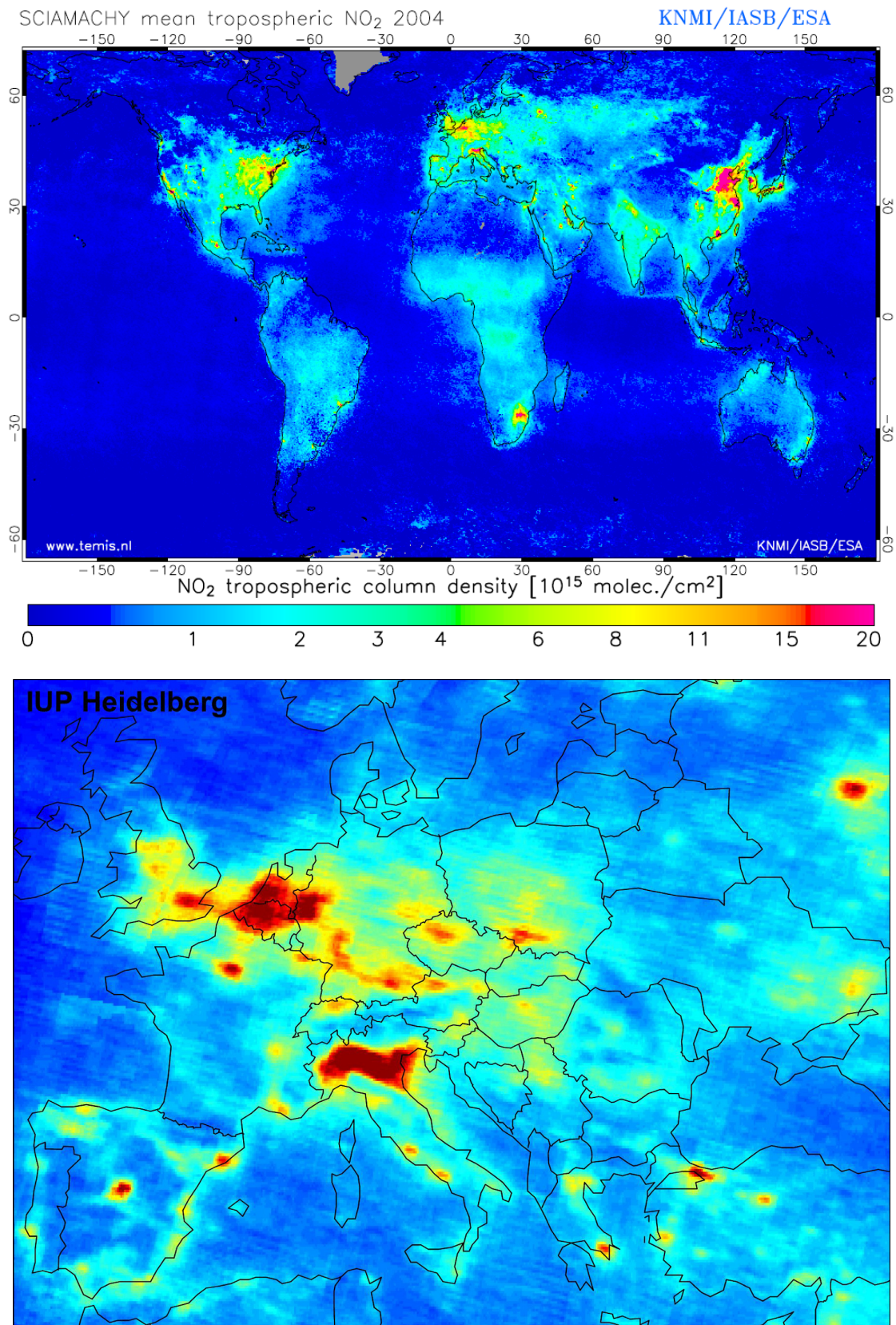


Fig. 2.24 Densità verticale troposferica media della colonna del NO₂ basata su SCIAMACHY nel 2003-2004.

In tutto il mondo sono presenti normative sulle emissioni degli autoveicoli, anche se spesso nei Paesi in via di sviluppo, per motivi di profitto, si preferisce mantenere limiti più ampi (Fig. 2.25).

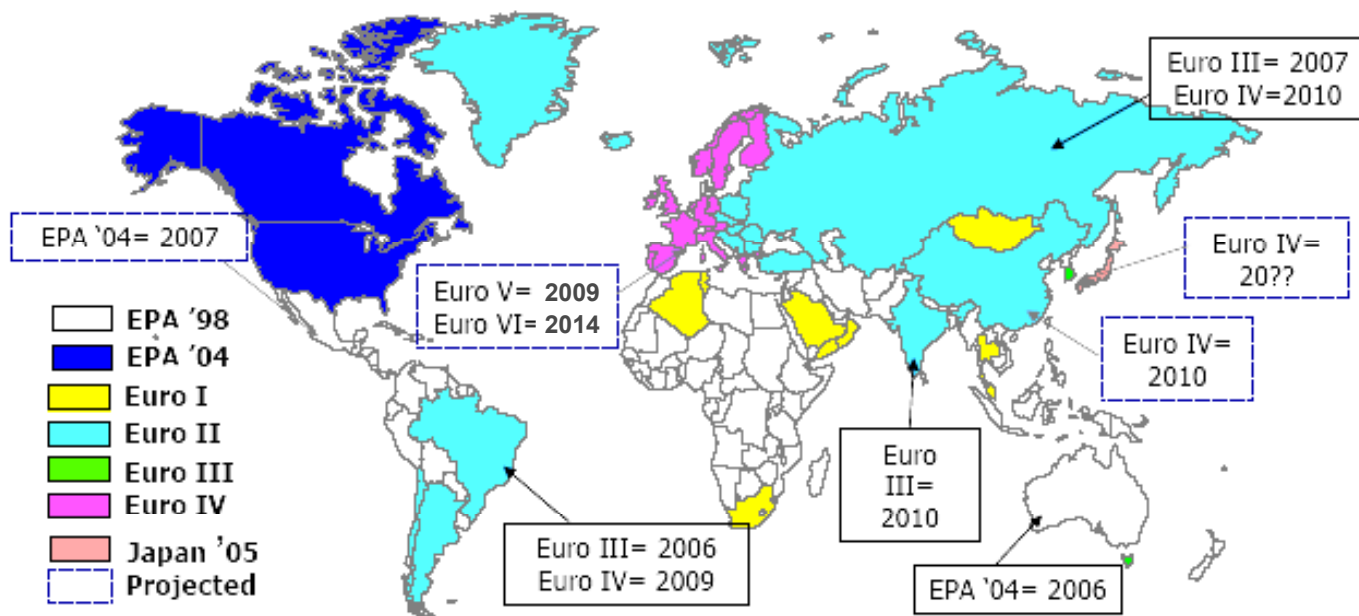


Fig. 2.25 Normative esistenti nei vari Paesi del Mondo.

2.4.3 RIDUZIONE DELLE EMISSIONI DI CO₂

Oltre a definire i limiti dei gas nocivi l'Unione Europea si è posta l'obiettivo di ridurre anche le emissioni di gas serra legate ai trasporti (CO₂). In questo contesto il settore dei trasporti su strada, è uno dei principali settori all'origine delle emissioni di CO₂ a causa degli alti consumi di combustibili fossili. A livello mondiale, secondo fonti OCSE, il settore dei trasporti nell'anno 2000 ha prodotto il 23% delle emissioni di CO₂ e le sole autovetture sono responsabili di oltre il 15% delle emissioni globali di CO₂. Le proiezioni dell'OCSE non sono ottimistiche: entro il 2010 il numero dei veicoli è destinato a crescere almeno del 45% rispetto al 1990, con un aumento di oltre il 50% delle emissioni di CO₂.

I partners europei si sono infatti impegnati, nel periodo 2008-2012, a ridurre dell'8% le emissioni dei gas più dannosi e, contestualmente, hanno deciso di attivarsi per un'effettiva tutela dell'ambiente. Ciò ha rappresentato un ulteriore passo avanti rispetto a quello compiuto con l'adesione alla convenzione di Kyoto

che implica una diminuzione delle emissioni di CO₂ pari ai livelli raggiunti nel 1990 a partire dal 2008 ed entro il 2012.

Questo deriva dall'accordo volontario tra le Associazioni di Case Automobilistiche Europee (ACEA) e la Commissione europea, sulla riduzione, entro il 2008, del 25% del consumo medio delle nuove vetture prodotte in Europa rispetto al valore del 1995. Questo significa che le emissioni medie di CO₂ di tali nuove vetture dovranno passare dai 190 g/Km del 1995 a meno di 140 g/Km pari a circa 5,8 litri di benzina per 100 Km entro il 2008. Per raggiungere questo obiettivo i costruttori dovranno consolidare la produzione su scala industriale di vetture da 120 g/Km di CO₂ (5 litri di benzina per 100 Km) entro il 2012 ed avviare quella di vetture da 90 g/Km di CO₂ (3 litri di benzina per 100 Km).

Analogo accordo è stato raggiunto tra la Commissione Europea e l'Associazione dei costruttori di autoveicoli giapponesi (JAMA) e coreani (KAMA) il cui obiettivo è stato posticipato di un anno rispetto a quello con l'ACEA. In base a tale accordo, il parco delle autovetture a benzina nuove immesse sul mercato nel 2008/2009 consumerà in media circa 5.8 l di benzina per 100 km, quelle a gasolio 5.25 l per 100 km.

Tuttavia, affinché l'accordo con i costruttori di autovetture porti ad un'effettiva riduzione delle emissioni di CO₂ da autovetture nuove, occorre anche che i consumatori si indirizzino verso l'acquisto di autovetture a basse emissioni di CO₂ ed anche che utilizzino le proprie autovetture secondo un uso responsabile.

2.4.4 COMBUSTIBILI ALTERNATIVI

Anche se occupano una percentuale esigua del mercato, sono presenti sul mercato internazionale autovetture alimentate con altri combustibili quali il CNG (Gas Naturale Compresso), conosciuto come Metano, ed il GPL (Gas di Petrolio Liquefatto), che possono assicurare emissioni di CO₂ dello stesso livello rispetto alla benzina e al gasolio, o in alcuni casi anche inferiori.

Per quel che riguarda la scelta del combustibile vanno però valutati non solo le prestazioni in termini di emissioni di CO₂ e consumi, ma anche le altre emissioni inquinanti che sono particolarmente importanti per il loro impatto sulla qualità dell'aria nelle aree urbane.

Da questo punto di vista questi combustibili presentano differenti caratteristiche. Confrontati con le vetture a benzina, quelle a gasolio emettono una minore quantità di CO₂ piuttosto significativa, dovuta alla più alta efficienza dei motori diesel; conseguentemente hanno un minore impatto sull'effetto serra. Le vetture diesel presentano anche minori emissioni di CO e HC incombusti sempre rispetto a equivalenti vetture a benzina. Peraltro i motori diesel emettono maggiori quantità di NO_x e PM.

Le vetture alimentate a GNC o a GPL derivano generalmente dalla conversione di motori a benzina. Esse possono essere prodotte direttamente dal costruttore o allestite successivamente da parte di operatori specializzati. Per ragioni pratiche, tendono ad essere bi-combustibile (Benzina/GNC o Benzina/GPL) e possono quindi essere alimentate sia con la benzina, sia con il gas.

Le vetture alimentate a GPL hanno consumi intermedi tra quelle a benzina e quelle a gasolio per quanto riguarda le emissioni di CO₂. Rispetto alle vetture a benzina presentano, inoltre, minori emissioni di CO, HC e benzene e non presentano problemi per quanto riguarda le emissioni di particolato.

Le vetture alimentate a GNC presentano emissioni di CO₂ più basse rispetto a quelle a GPL e paragonabili alle vetture diesel a iniezione diretta. Questo è dovuto a un più basso contenuto di carbonio e un più alto contenuto energetico del combustibile. Inoltre il metano condivide le caratteristiche del GPL per quel che riguarda gli altri inquinanti.

2.4.5 VEICOLI ALTERNATIVI

Tra i veicoli alternativi per eccellenza vanno ricordati quelli elettrici, che per definizione non emettono gas nocivi, anche se la diffusione prevista è ancora molto lenta (10.000 vetture nel 2010 e 100.000 nel 2020). I principali problemi sono legati all'elevato peso delle batterie, alla lentezza con la quale vengono ricaricate le stesse ed al fatto che l'energia necessaria per ricaricarle viene di solito ottenuta dalla combustione di combustibili fossili.

Le auto che possono invece avere un mercato maggiore potrebbero essere quelle a propulsione IBRIDA (motore elettrico accoppiato ad un motore a combustione) che potrebbero raggiungere le 400mila unità nel 2020.

Il propulsore elettrico entra in funzione nelle velocità al di sotto dei 40-50 km/h attingendo da speciali batterie elettriche e senza consumare carburante. Al di sopra di questa velocità entra in funzione il tradizionale motore a combustione. In alcune fasi di guida entrambi i motori lavorano in sinergia per ottimizzare l'efficienza nei consumi mantenendo elevate le prestazioni su strada. Durante le frenate il sistema Hybrid convoglia parte dell'energia per ricaricare le batterie del propulsore elettrico.

Finora le auto ibride hanno privilegiato soprattutto il binomio benzina-elettrico non mancano però progetti a breve termine, portati avanti soprattutto dal gruppo francese PSA, per la commercializzazione di automobili ibride diesel-elettrico.

Una stima prevede che la commercializzazione di 1 milione di automobili ibride permetta un risparmio nelle emissioni di gas serra pari a 3,5 milioni di tonnellate di CO₂. Il principale ostacolo alla diffusione di queste automobili è dato dal maggior costo rispetto a un modello normale. Il loro beneficio sociale/ambientale meriterebbe però un incentivo all'acquisto, ma i governi tendono a non erogarlo poiché qualsiasi agevolazione si trasformerebbe in aiuto economico a un produttore straniero. Le case europee e americane non hanno ancora inserito un listino nemmeno un modello ibrido.

Fortunatamente ci sono alcune iniziative che permetteranno di avere un maggior numero di auto ibride a New York è stato annunciato che verrà consentita la sua circolazione dei taxi che utilizzeranno la propulsione ibrida. L'obbligo scatterà in modo perentorio entro l'anno 2012 e prevede la seguente scaletta:

anno	numero di taxi ibridi
2008	1000 (8% della flotta)
2009	4000 (30% della flotta)
2010	7000 (53% della flotta)
2011	10000 (76% della flotta)
2012	13000 (100% della flotta)

Anche in questo caso l'utilizzo di questo tipo di automezzi ibridi permetterà di risparmiare di 22 milioni di galloni di benzina ogni anno, con una riduzione dello smog urbano e con l'abbattimento delle emissioni di NO_x, CO, HC e ovviamente CO₂ prodotte dalla circolazione dei vecchi taxi a benzina.

Ancora da verificare la possibile diffusione delle auto alimentate direttamente con H_2 liquido oppure quelle a celle a combustibile.

L'idrogeno però non è una fonte di energia, in quanto non è disponibile in natura. È viceversa un *vettore energetico*, in quanto è possibile produrlo usando altre fonti di energia, immagazzinando in esso tale energia, che può così essere portata in giro e successivamente recuperata (Fig. 2.26). Questo recupero può avvenire semplicemente bruciando l'idrogeno, nel qual caso l'energia immagazzinata assume la forma di calore, oppure per mezzo delle cosiddette celle a combustibile, le quali convertono tale energia in elettricità. In entrambi i casi si ha un processo “pulito”, nel senso che da un punto di vista chimico l'idrogeno reagisce con l'ossigeno, e il risultato è acqua (eccezion fatta per il motore a combustione dove comunque verrebbero prodotti gli NO_x). Niente gas inquinanti, niente polveri, e quindi questo combustibile potrebbe liberare le nostre città dallo smog.



Fig. 2.26 Schema del ciclo produzione/utilizzo dell' H_2 .

L'idrogeno viene quasi totalmente prodotto attraverso il cosiddetto “reforming” di idrocarburi, cioè attraverso un processo che usa come fonte di energia metano oppure derivati del petrolio. In questo processo si produce, ovviamente, CO₂, con conseguente ripercussioni sull'effetto serra. Quindi, se oggi iniziassimo tutti ad usare automobili ad idrogeno, respireremmo aria più pulita, ma non avremmo fatto nulla per risolvere la grande crisi ambientale di inizio millennio, quella del riscaldamento globale. L'unico vantaggio sarebbe quello di avere grandi ed uniche centrali dove si concentra l'inquinamento.

I problemi legati all'utilizzo dell'idrogeno sono infatti moltissimi:

- **Densità:** in condizioni standard (0° C e 1013 mbar di pressione), mentre la benzina ha una densità superiore ai 710 kg/m³, l'idrogeno ottiene un magro 0,0899 kg/m³. Per ulteriore raffronto, il metano, per il quale lo stoccaggio in auto è già relativamente critico, ha una densità di 0,714 kg/m³.
- **Energia:** per unità di massa, ovvero un kg, l'idrogeno sviluppa ben 120 MJ, contro i 43,5 della benzina e i 50 del metano. Questo significa che un Kg di H₂ sviluppa tre volte l'energia di un Kg di benzina. Ma a causa della sua densità, a condizioni standard 1 m³ di H₂ si traduce in appena 10,788 MJ (120 MJ/Kg * 0,0899 kg/m³ * 1 m³) dove la benzina ne sviluppa 30885 MJ e il metano 35,7 MJ.
- **Stoccaggio allo stato gassoso:** l'immagazzinamento in forma gassosa, ad alta pressione, necessita di bombole capaci di sopportare pressioni di esercizio nell'ordine dei 700 bar (ca. 10145 psi). Per dare un'idea, gli attuali serbatoi di metano per autotrazione, realizzati in lamiera d'acciaio, hanno pressioni di esercizio pari a 220 bar e, con una capacità di 85 litri - che equivalgono a circa 14-15 kg di metano immagazzinati - pesano quasi 100 Kg.
- **Stoccaggio allo stato liquido:** lo stoccaggio allo stato liquido è quello che promette il miglior rendimento, ma incontra i maggiori ostacoli tecnologici. L'idrogeno, infatti, evapora a -253°C, il che vuol dire che, per mantenerlo allo stato liquido, è necessario stivarlo a temperature inferiori. Una temperatura del genere, è un traguardo non indifferente, visto che è appena 20° C sopra il cosiddetto zero assoluto, il limite minimo di temperatura

raggiungibile in natura, al disotto del quale ogni atomo, in pratica, “congelerebbe”.

- **Stoccaggio in materiali solidi:** Immagazzinare idrogeno in materiali solidi, invece, è il sistema meno sviluppato e meno efficace, da un punto di vista pratico. Tale processo utilizza gli idruri metallici, che sono delle leghe che hanno la capacità di immagazzinare idrogeno e di rilasciarlo, in un secondo momento, a particolari condizioni. Attualmente, la capacità di stoccaggio non supera il 2% del peso del serbatoio stesso e, ai fini della mobilità, si tratta di un risultato irrilevante. Il magnesio è l'unico metallo che promette una capacità di assorbimento maggiore, ma si tratta sempre di livelli prossimi al 7% e a condizione che si mantengano temperature superiori ai 250° C che, in altri termini, vuol dire spreco d'energia.
- **Diffusività:** La diffusività è più grande di 3 volte rispetto al gas naturale, il che implica la necessità di perdite minori dalle tenute. Ma l'idrogeno circola anche lungo una condotta circa 2,8 volte più velocemente. Una condotta progettata per il gas naturale trasporterà idrogeno alla stessa pressione, ma trasferendo soltanto l'80% dell'energia.
- **Distribuzione:** la distribuzione dell'idrogeno non è certamente facile se guardiamo un precedente, la metanizzazione, iniziata oltre 50 anni fa e tutt'ora in corso. Lo sguardo dei ricercatori, quindi, è indirizzato sulla produzione in loco, mediante elettrolisi e l'utilizzo di etanolo o metano di derivazione biologica, sistemi in avanzata fase di sviluppo e per i quali ci sono già le prime applicazioni pratiche ma che, comunque, genererebbero durante la scissione delle molecole, ossidi di carbonio. Una volta prodotto, l'idrogeno dovrebbe essere distribuito in apposite stazioni “multifuel”, capaci di erogare più tipologie di carburante nella stessa area. Nel caso di serbatoi ad alta pressione, l'idrogeno sarebbe pompato da un compressore con un processo analogo a quanto si fa col metano, cambierebbero solo le pressioni in gioco. Più complesso il rifornimento di idrogeno a temperatura criogenica. Infatti, in seguito alla produzione, l'idrogeno gassoso deve essere raffreddato per poter essere pompato, allo stesso modo di un rifornimento di benzina, nel serbatoio.

La combustione interna nei motori tradizionali è l'applicazione più semplice e quella più facilmente realizzabile, per l'utilizzo su larga scala dell'idrogeno. Attualmente esistono tutte le tecnologie necessarie per una diffusione capillare delle vetture ad idrogeno di questo tipo. Ci sono tecnologie valide per i serbatoi ad alta pressione e/o criogenici e la conversione all'idrogeno non comporta nessuna variazione sostanziale nel propulsore: è assimilabile ad una trasformazione a gas metano di ultima generazione.

Questa tecnologia è stata sempre trascurata dalla maggior parte dei costruttori e solo la BMW è seriamente impegnata, da oltre 25 anni, nello sviluppo di motori alimentati ad idrogeno. Dopo la prima serie 5 ad idrogeno, risalente al 1978, sono state numerose le berline bavaresi ad emettere acqua allo scarico. La prima flotta, prodotta in condizioni molto simili a quelle della produzione in serie, è stata realizzata nel 2000.

Ad ogni modo, le proposte di modelli ad idrogeno (Fig. 2.27) delle differenti case automobilistiche sono in pratica delle promozioni pubblicitarie legate all'immagine della casa automobilistica piuttosto che reali progetti di produzione. Ad ogni modo questi prototipi permettono di studiare e proporre soluzioni tecniche differenti (visti i numerosi problemi legati all'utilizzo dell' H_2), che nel lungo periodo potrebbero avere ricadute anche nella vita quotidiana.



Fig. 2.27 Esempi di autoveicoli che utilizzano l'idrogeno come combustibile.

Un'altra applicazione estremamente più funzionale di un motore tradizionale è data dalle Fuel Cell (FC), ovvero generatori elettrochimici in grado di produrre energia elettrica, acqua e calore, in modo continuo e a seguito di reazioni chimiche ottenute mediante un gas riducente ed un ossidante (Fig. 2.28). Le FC sono utilizzate in ambito aerospaziale sin dalla fine degli anni Sessanta e oggi trovano larga applicazione anche in ambito militare: l'acqua bevuta dagli astronauti sullo Shuttle è il prodotto di scarto delle FC, mentre, i sottomarini utilizzano generatori a FC perché contribuiscono a ridurre la visibilità degli stessi ai rilevatori ad infrarossi.

Le applicazioni delle FC si traducono essenzialmente nella sostituzione degli accumulatori, e dei bruciatori per il riscaldamento dell'abitacolo, su vetture a propulsione elettrica. La ricerca delle case automobilistiche in ambito fuel cell è certamente quella che vede impegnati il maggior numero di costruttori.

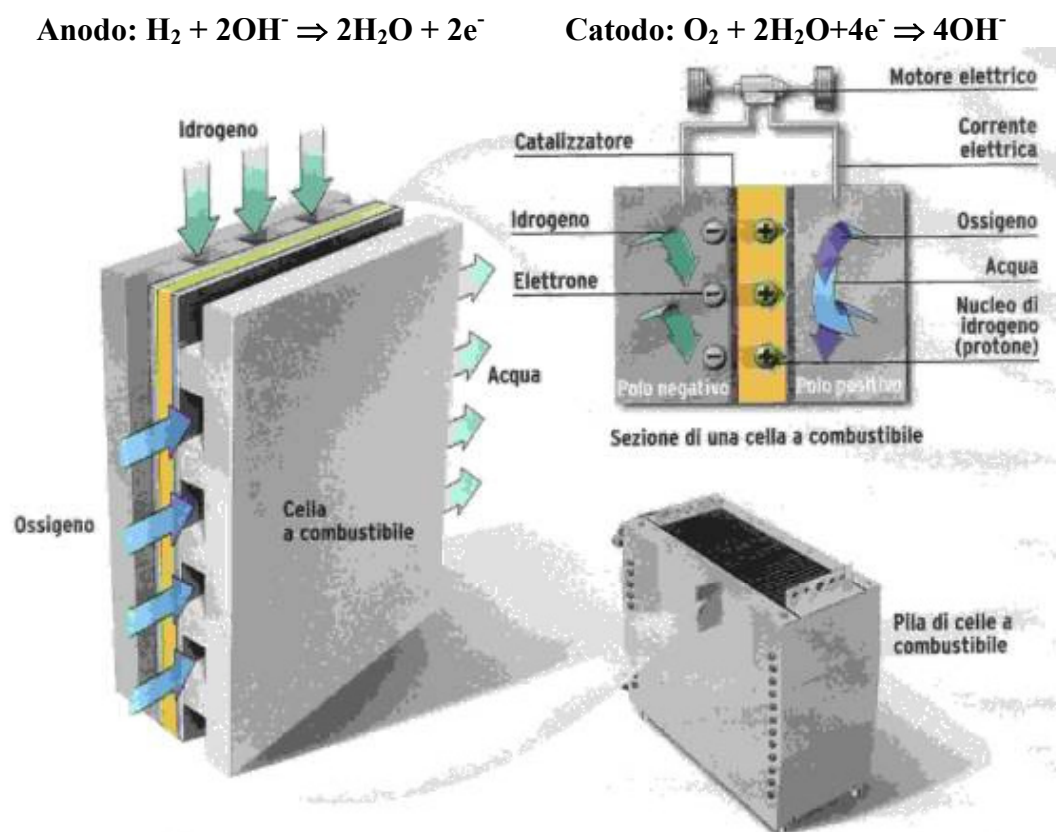


Fig. 2.28 Schema di una Fuel Cell.

I vantaggi offerti dalle FC sono molteplici:

- Elevati rendimenti di conversione dell'energia (40-60%). I motori a combustione interna operano convertendo l'energia termica ricavata da una reazione chimica di combustione in energia meccanica, mentre le celle a combustibile riescono ad ovviare a questo problema trasformando direttamente l'energia chimica del combustibile in energia elettrica ottenendo rendimenti molto maggiori,
- Bassissime (o nulle) emissioni inquinanti, gli unici prodotti sono vapore acqueo, calore e solamente tracce degli inquinanti considerati,
- Costruzione modulare degli impianti,
- Funzionamento statico (basse vibrazioni e rumore),

2.5 TECNOLOGIE DI CONTROLLO DELLE EMISSIONI

Come è stato visto in precedenza le fonti mobili emettono NO_x , idrocarburi (HC) e CO; ed i motori diesel producono inoltre particolato e zolfo e dato che la sostituzione dei motori a combustione interna con sistemi alternativi appare ancora lontana nel tempo, lo sviluppo di sistemi in grado di limitare al massimo le emissioni di questi mezzi di trasporto riveste un'importanza fondamentale.

Precedentemente sono stati riportati i limiti delle emissioni permessi per i veicoli di trasporto leggero (Tab. 2.15). Le quantità di NO_x , CO e HC prodotte dipendono dalla composizione del combustibile, dal tipo di motore, dallo stato del veicolo e da condizioni operative come il rapporto aria/fuel (A/F). I motori diesel, lavorando in eccesso di ossigeno, presentano emissioni minori di CO e HC, ma superiori di NO_x , particolato e SO_x .

Non esiste comunque un valore di A/F per il quale le emissioni di NO_x , CO e HC siano contemporaneamente ai valori minimi (Fig. 2.29), mentre la massima potenza ottenibile corrisponde alle condizioni di elevata formazione di NO_x (Fig. 2.29).

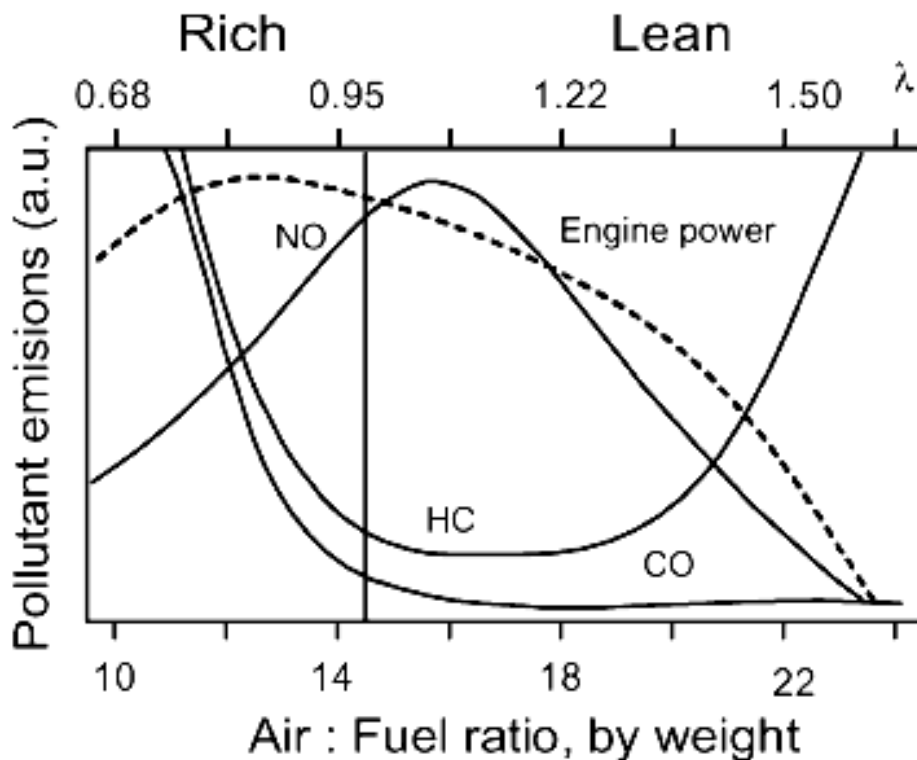


Fig. 2.29 Emissioni tipiche da motori a benzina in funzione del valore di A/F.

La scelta di utilizzare una alimentazione ricca ($A/F < 1$) provoca ovviamente un consumo maggiore di combustibile. In alimentazione magra ($A/F > 1$) le temperature di combustione sono più basse e la produzione di NO_x diminuisce, tuttavia, con un rapporto molto alto di A/F si torna ad avere alte emissioni di HC. La tecnologia destinata all'abbattimento degli inquinanti ha sempre dovuto equilibrare potenza – consumo – abbattimento.

Componenti e Condizioni ^a	Diesel	Motore ad iniezione (4 tempi)	Motore ad iniezione combustione magra (4 tempi)	Motore ad iniezione (2 tempi)
NO_x	350/1000 ppm	100/4000 ppm	1200 ppm	100–200 ppm
HC (C)	50/330 ppm	500/5000 ppm	1300 ppm	2-3%
CO	300/1200 ppm	0.1–6%	1300 ppm	1–3%
O₂	10–15%	0.2–2%	4–12%	0.2–2%
H₂O	1.4–7%	10–12%	12%	10–12%
CO₂	7%	10–13.5%	11%	10–13%
SO_x	10–100 ppm ^b	15–60 ppm	20 ppm	20 ppm
PM	65 mg/m ³			
Temperatura (ciclo test)	r.t.–650°C (r.t.–420°C)	r.t.–1100°C	r.t.–850°C	r.t.–1000°C
GHSV [Migliaia h⁻¹]	30/100	30/100	30/100	30/100
λ (A/F)^c	1.8 (26.0)	1 (14.7)	1.16 (17.0)	1 (14.7) ^d

Tab. 2.16 Esempio dei gas di scarico provenienti da motori a 2 e 4 tempi (tradizionali e a combustione magra) e per i motori diesel **a)** N_2 a bilanciamento, **b)** Per il confronto: combustibile diesel con 500 ppm di S produce un gas con 20 ppm di SO_2 , **c)** λ è definita come rapporto A/F ($A/F = 1$ rapporto stechiometrico ovvero $\text{Air/Fuel} = 14.7$ rapporto in peso), **d)** non è semplice definire il rapporto A/F [35-39].

La tabella 2.16 riassume la tipologia di emissioni dei motori a combustione interna in relazione alla loro tipologia: motore diesel (a gasolio); motore convenzionale a benzina (Motore ad iniezione (4 tempi)); motore a benzina a combustione magra; motore a due tempi (utilizzato tipicamente sugli scooter).

Se la “somiglianza chimica” dei carburanti rende simili le molecole emesse dagli scarichi, le condizioni operative dei motori alterano decisamente la composizione percentuale delle emissioni. Analizzando i valori riportati possiamo vedere che il motore diesel sembrerebbe essere il motore con le migliori emissioni e prestazioni. Ovviamente il confronto deve essere fatto con il motore a combustione magra in modo che le condizioni siano le più simili.

In eccesso di aria si ottiene, ovviamente, un minore consumo di carburante rispetto a quanto si riscontra in un paragonabile veicolo con motore a benzina. Di fatto, un motore diesel ed ancor più per quello ad iniezione diretta (il cosiddetto common rail), permette un aumento della resa energetica del carburante fino a 40% più elevata rispetto ad un motore convenzionale a benzina, mentre un motore a benzina a combustione magra ad iniezione diretta permette un aumento della resa del 20% circa. Ad un minore consumo di combustibile, a parità di prestazioni, corrispondono minori emissioni di CO₂ con un evidente beneficio in termini di effetto serra e riscaldamento globale.

Il motore diesel comunque ha avuto una commercializzazione elevata solo al termine degli anni 90 ed è per questo che i sistemi di abbattimento sono stati studiati solo recentemente. Il motore diesel presenta comunque degli svantaggi, come le elevate emissioni di particolato, che hanno un impatto significativo sulla igiene degli ambienti urbani.

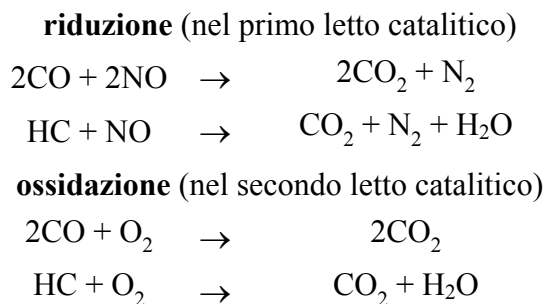
I primi sistemi catalitici per il controllo delle emissioni da sorgenti mobili hanno riguardato solo i motori a benzina e sono stati introdotti negli USA nel 1975 (va ricordato che negli USA tutt'ora il motore diesel viene considerato un motore per veicoli agricoli e per i grandi camion). Questi sistemi di abbattimento erano semplicemente in grado di promuovere l'ossidazione catalitica di CO e idrocarburi in condizioni ossidanti (fig. 2.30a).

Dal 1977, l'introduzione di limiti più severi per le emissioni di NO_x ha portato alla diffusione di tecnologie in grado di convertire anche gli ossidi d'azoto. Non disponendo di catalizzatori in grado di ridurre gli NO_x in condizioni ossidanti,

inizialmente vennero utilizzati sistemi provvisti di un doppio letto catalitico (*Dual bed converters*).

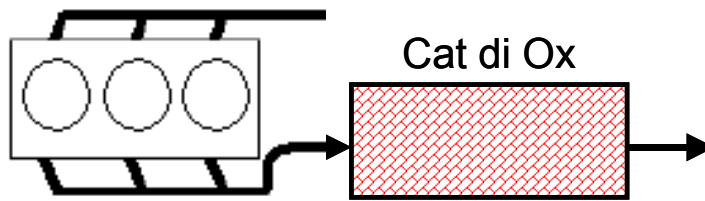
Nel primo letto catalitico l'NO veniva ridotto ad N₂, mentre nel flusso in uscita dalla prima unità veniva iniettava dell'aria in modo da realizzare le condizioni necessarie all'ossidazione di CO e HC nel secondo letto catalitico (Fig. 2.30b). Questo sistema presentava però degli inconvenienti, in quanto richiedeva che il motore lavorasse a combustione grassa in modo da avere una composizione delle emissioni prevalentemente riducente sul primo letto catalitico e un'entrata addizionale di aria sul secondo letto per favorire i processi ossidativi. In questo modo si aveva però un aumento nel consumo di combustibile con un'efficienza di conversione di NO limitata, a causa della produzione di NH₃ nel primo letto catalitico, che veniva successivamente riconvertita a NO nel secondo.

Le reazioni più importanti, sfruttate in tali sistemi erano:

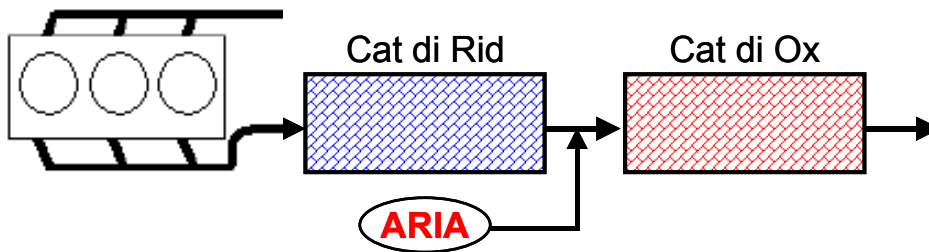


Lo sviluppo della tecnologia catalitica e dei sistemi di controllo delle condizioni operative dei motori ha consentito la sostituzione del dual bed con un sistema a letto singolo. La novità di questo sistema sta nell'introduzione di un sistema catalitico multifunzionale, detto three-way, capace di convertire simultaneamente CO, NO_x e HC.

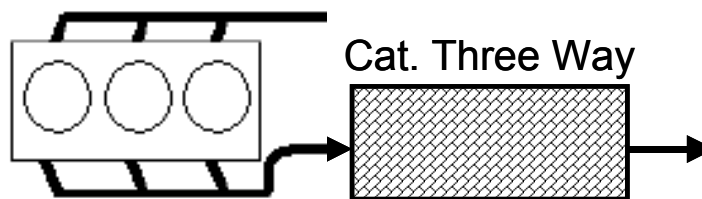
Il nome “three-way” (Fig 2.30c) nasce proprio dal fatto che questo sistema catalitico promuove la riduzione simultanea dei tre inquinanti. Il massimo di conversione per i tre inquinanti si ha con un rapporto stechiometrico tra specie ossidanti e riducenti nei gas di scarico e ciò si ottiene mediante un sistema di controllo elettronico del rapporto Air/Fuel, che nelle sue forme più moderne utilizza un sensore per l'ossigeno e consente di tenere il rapporto A/F in un intervallo ben determinato (Fig 2.30c).



(Fig. 2.30a)



(Fig. 2.30b)



(Fig. 2.30c)

Fig. 2.30 Sistemi di purificazione dei gas di scarico.

Negli USA a partire dai primi anni '80 la totalità dei veicoli a benzina prodotti sono stati dotati del sistema catalitico "three-way catalyst" (TWC) che deve presentare le seguenti caratteristiche:

1. Alte attività e selettività (conversioni $> 98\%$), superiori al 99% per soddisfare le normative californiane (SULEV) che prevedono che i nuovi veicoli abbiano una emissione ultra-bassa,
2. Elevata attività a "freddo" (nei primi 10-20 secondi di funzionamento) e cioè elevata attività a bassa temperatura,
3. Alta stabilità termica (le marmitte catalitiche possono superare i 1000°C),
4. Alta capacità di accumulo dell' O_2 ,

Ovviamente la composizione dei TWC si è continuamente modificata per soddisfare le normative sempre più stringenti che richiedevano un catalizzatore sempre più efficiente.

Ad esempio, la legislazione SULEV (California) a partire da 2003 richiede una diminuzione di 10 volte nelle emissioni di NO_x rispetto allo stretto valore di legislazione ULEV (0.2 g/km), mentre per gli HC le emissioni dovrebbero diminuire di quattro volte (< 0.01 g/km), con la durata del convertitore di almeno 120.000 miglia (circa 220.000 Km). Inoltre le emissioni del motore dovranno entrare nei limiti stabiliti entro i primi 3-15 s dall'accensione. Ciò significa che il catalizzatore deve essere efficace in pochissimi secondi e rimanere vicino al 100% durante il restante periodo.

2.5.1 IL CATALIZZATORE

Struttura Chimico Fisica

Una rappresentazione del funzionamento di un tipico TWC è riportata in figura 2.31. Il TWC è costruito essenzialmente in questo modo:

- Supporti monolitici a nido d'ape (carrier) costituiti da materiali metallici o ceramici a base di cordierite ($2 \text{ MgO} \bullet 5 \text{ SiO}_2 \bullet 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$). La scelta e le caratteristiche geometriche del monolita hanno un ruolo chiave nella determinazione dell'efficienza del convertitore (Fig. 2.32).
- Strato sottile di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (washcoat) che viene depositato sul supporto monolitico al fine di fornire una porosità (Fig. 2.32) ed un'alta area superficiale che permette al supporto di aumentare la dispersione dei metalli nobili (Fig. 2.33),
- Metalli nobili quali Pd, Pt e Rh dispersi sulla superficie del wash coat, con uno spessore (circa $150 \mu\text{m}$) abbastanza sottile, per ridurre i problemi diffusivi, ma sufficiente ad evitare un avvelenamento troppo rapido.

- Promotori fisici e chimici come l'ossido di zirconio (che aumenta la stabilità termica) ossidi di Ni, Mn, La o Fe (che possono sopprimere la formazione di H_2S), l'ossido cerio (che stabilizza la dispersione dei metalli nobili) sono necessari per aumentarne l'attività [41-45].



Fig. 2.31 Rappresentazione grafica di una marmitta catalitica e del suo funzionamento.

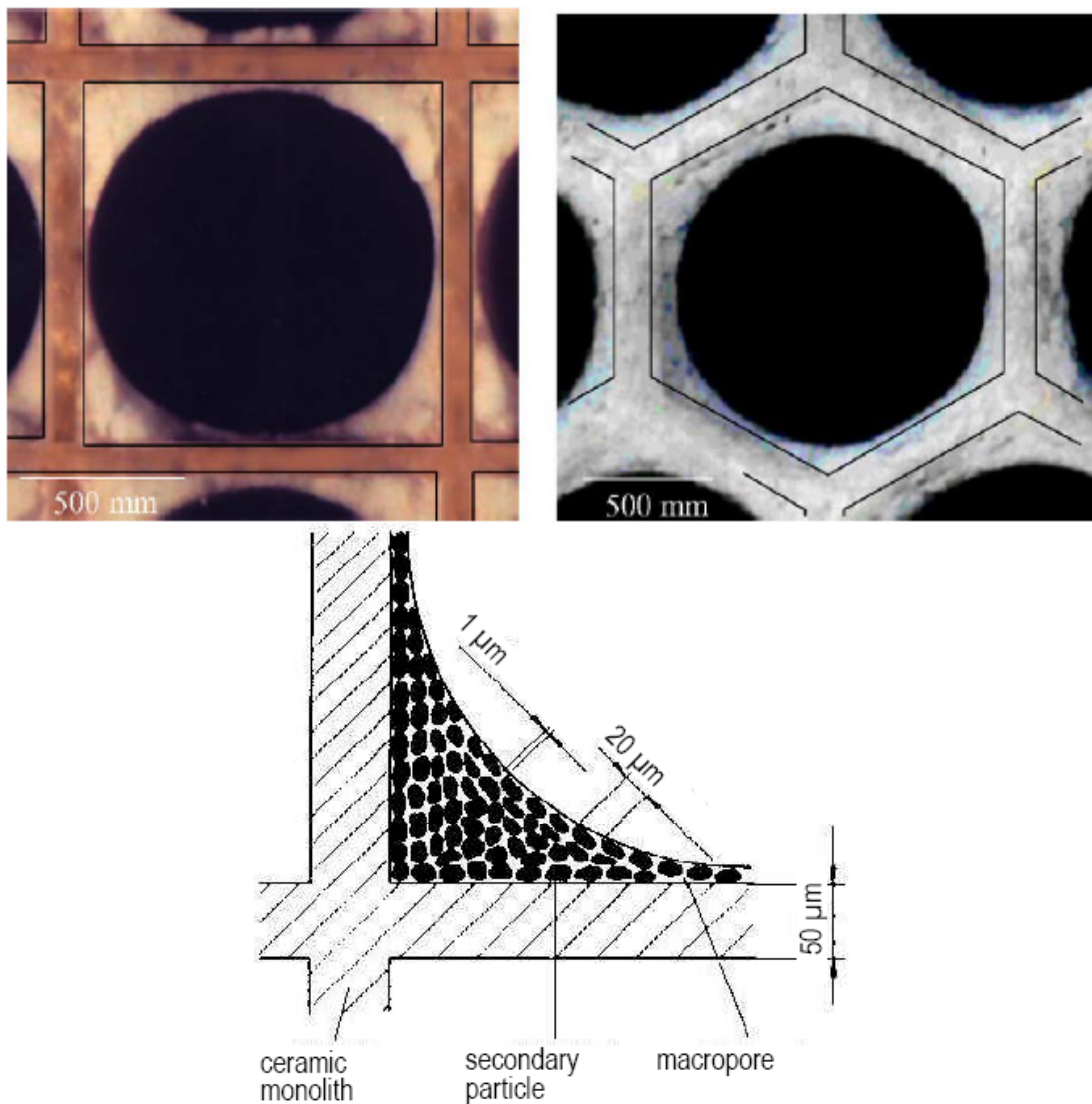


Fig. 2.32 Fotografie del monolite a struttura quadrata o esagonale e rappresentazione grafica dello strato sottile di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [48].

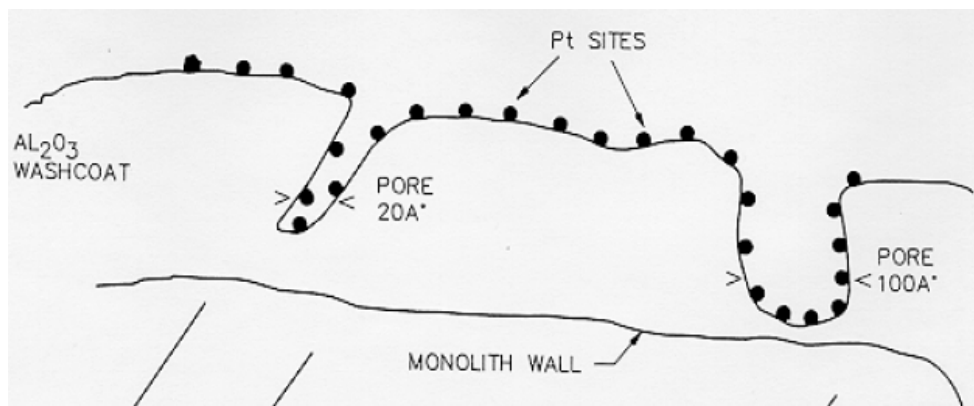


Fig. 2.33 Rappresentazione dello strato sottile di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ che fornisce un'alta area superficiale al supporto aumentando la dispersione dei metalli nobili.

Monoliti

I supporti monolitici ceramici hanno la caratteristica di avere una bassa dilatazione termica, piccole dimensioni, piccole perdite di carico (1/100 di quelle dei pellets delle stesse dimensioni), alta resistenza meccanica e flessibilità nel design.

Più recentemente stanno trovando spazio i monoliti metallici che hanno numerosi vantaggi come una maggiore facilità nel formare strutture con un minor spessore, una elevata resistenza e soprattutto una migliore capacità di scambio termico che permette una maggiore rapidità nel raggiungimento della temperatura di esercizio. Un altro vantaggio nell'utilizzo del metallo è quello di avere spessori delle pareti estremamente piccoli. In un'applicazione automobilistica tipica 158 cell/cm², la zona frontale di flusso in un monolite in ceramica è 69% aperto (31% chiuso), mentre la versione metallica ha spazio aperto del 91%. Ciò è dovuto all'alto spessore della parete dei monoliti di ceramica (0.178 mm) confrontato a quello dei monoliti metallici (0.050 mm) [49,50]. Recentemente, tuttavia, anche in questo campo c'è stato un notevolmente miglioramento della tecnologia, che ha permesso di raggiungere una densità di celle superiore a 350 cell/cm² per entrambi i tipi di monoliti [51].

In ogni caso il monolite viene montato all'interno di un contenitore che assorbe parzialmente le vibrazioni e gli urti maggiori causati dal normale utilizzo del veicolo [52,53].

Supporto

La fase attiva del catalizzatore viene depositata su un supporto, che permette di avere una maggiore area superficiale rispetto ai monoliti. Tra i supporti studiati l' Al_2O_3 , ha mostrato un'ottima stabilità termica in presenza di grandi quantità di acqua (presente negli scarichi). Lo studio sul supporto ha evidenziato che anche se la $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e la $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ hanno una maggiore stabilità termica rispetto alla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quest'ultima presenta una maggiore area superficiale. Tramite l'utilizzo di promotori chimici e fisici è stato possibile aumentare la stabilità della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alle condizioni di esercizio della marmitta ($T \geq 1000^\circ\text{C}$) e quindi di poterla utilizzare [40-47,54-56].

Promotori Chimici e Fisici

Tra i promotori l'ossido di cerio e quello di zirconio sono i più importanti.

Gli effetti positivi della presenza di due ossidi misti come CeO₂-ZrO₂ nelle prestazioni dei TWC sono noti [55]:

- dispersione del metallo nobile;
- aumento della stabilità termica della γ -Al₂O₃;
- promozione delle reazioni di water gas shift (WGS) e di steam reforming;
- maggiore interazione tra metallo e supporto (con una maggiore resistenza alla sinterizzazione);
- promozione dell'ossidazione del CO;
- accumulo di O₂ in condizioni magre e rilascio in condizioni ricche (Oxygen Storage Capacity);

L'aumento sia della distanza percorsa dagli autoveicoli che della durata garantita dal costruttore hanno richiesto l'utilizzo di promotori più efficaci nel prolungare la resistenza alle elevate temperature. A partire da 1995, CeO₂ e ZrO₂ hanno gradualmente sostituito i composti di puro CeO₂ [56]. Oltre alla stabilità termica i sistemi CeO₂/ZrO₂, hanno anche mostrato una elevata capacità di accumulo e di rilascio di O₂ (OSC), che risulta essere uno degli aspetti tecnologici più importanti. Infatti, perché la marmitta catalitica funzioni correttamente (conversione > 95%) è necessario che il motore lavori in condizioni Aria/Combustibile stechiometriche (A/F = 1). Il controllo di questo rapporto è affidato (in prima battuta) ad una centralina elettronica e permette di avere contemporaneamente sulla superficie del catalizzatore sia le reazioni di ossidazione sia quelle di riduzione:

Ossidazione	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$
	$\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}^*$
Riduzione	$2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$
	$\text{HC} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2^*$
	$2\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
Water Gas Shift (WGS)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Steam Reforming	$\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2^*$

* = reazione non bilanciata

Per ottenere un controllo efficiente del rapporto A/F la quantità di aria e l'iniezione di carburante all'interno del motore sono controllati da una centralina elettronica che misura la concentrazione di ossigeno attraverso un sensore (sonda λ) situato all'ingresso della marmitta catalitica. Il segnale da questo sensore è utilizzato per regolare l'iniezione di carburante all'interno del motore. Recentemente anche un secondo il sensore λ è montato alla fine della marmitta catalitica. Questa configurazione costituisce la base del sistema diagnostico a bordo del motore (OBD). Confrontando il tenore in ossigeno prima e dopo il catalizzatore, è possibile individuare un guasto nel sistema.

In figura 2.34 viene riportata a titolo di esempio una rappresentazione della zona entro la quale si ha un abbattimento degli inquinanti superiore al 90%.

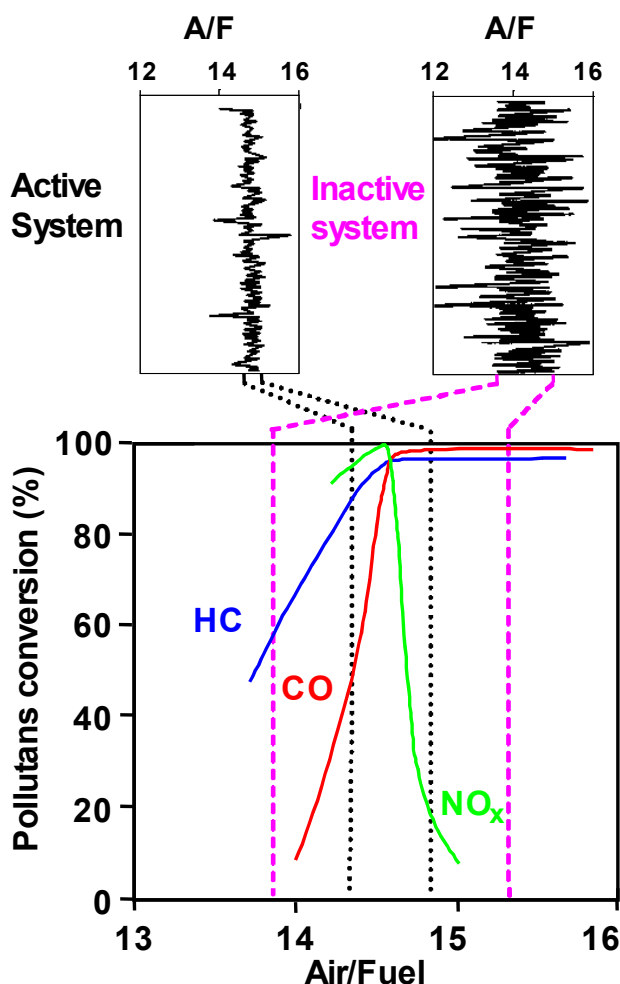


Fig. 2.34 Andamento della conversione degli inquinanti di un sistema attivo e di uno inattivo in funzione del rapporto aria/combustibile.

Poiché la dinamica con la quale si sposta un'autovettura non sempre permette alla centralina elettronica di regolare correttamente il rapporto Aria/Combustibile è necessario l'ausilio di un promotore chimico, che mantenga costante le fluttuazioni della concentrazione di O_2 nei gas di scarico. In figura 2.35 viene riportato l'andamento della concentrazione di O_2 proveniente dal motore (linea frastagliata), il rapporto in cui abbiamo una conversione superiore al 95% (linea retta) e la reale concentrazione di O_2 grazie alla presenza di CeO_2 (area tratteggiata).

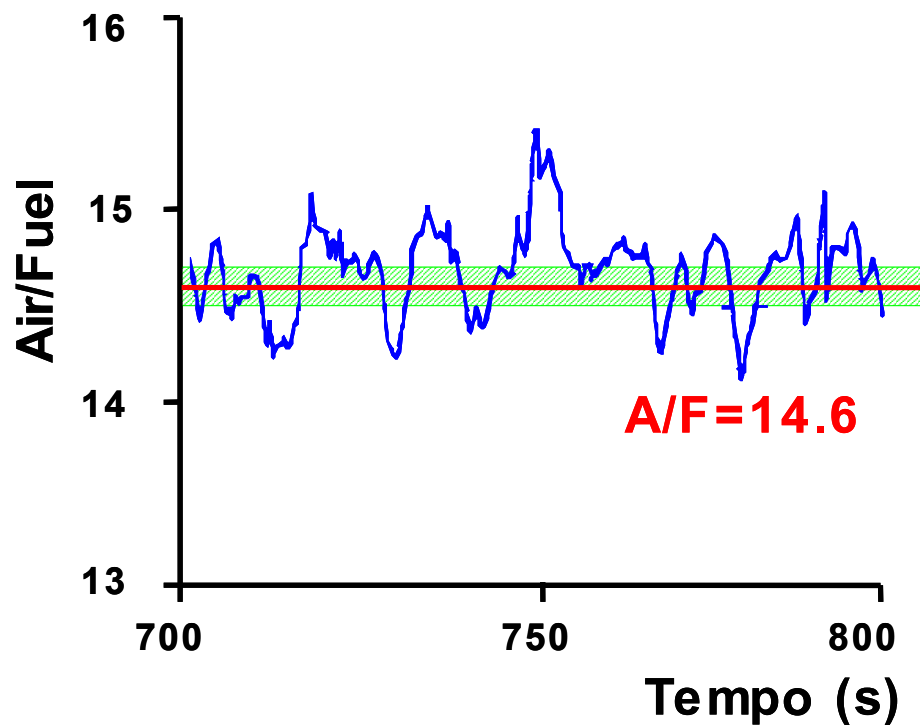
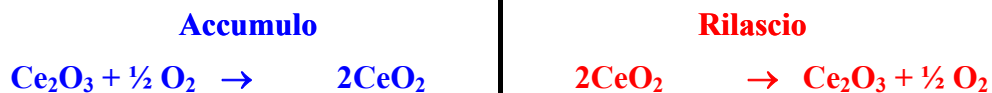


Fig. 2.35 Andamento tipico di un motore (blu), $A/F = 14.7$ (rosso), reale concentrazione di O_2 (area tratteggiata) in presenza di CeO_2 .

Le reazioni che permettono al cerio di regolare la concentrazione di O_2 all'interno della marmitta sono le seguenti:



Operare all'interno di una finestra di funzionamento così limitata ha portato allo sviluppo di un sistema piuttosto complesso che deve controllare le emissioni presenti all'ingresso della marmitta che è dipendente dal rapporto A/F .

Fase Attiva

I metalli nobili rappresentano il componente chiave dei TWC, rodio, palladio platino sono stati impiegati da sempre. Il Rh è specifico nella promozione della riduzione di NO ed ha una buona attività di ossidazione, mentre il Pt ed il Pd sono utilizzati principalmente per la reazione di ossidazione [42,43,56].

La maggior parte dei catalizzatori di ossidazione usati negli USA nel periodo 1975-1980, contenevano Pt e Pd (rapporto atomico 5:2) successivamente nei veicoli prodotti dalla General Motors (1981-1992), insieme al Pt e Pd veniva aggiunto anche il Rh.

Nella letteratura, la quantità di metallo nobile è la seguente:

Pt 30-100g/ft³,

Pd 0-120 g/ft³,

Rh 5-10 g/ft³,

Durante lo sviluppo di questi catalizzatori è stato riconosciuto che ciascuno dei tre metalli nobili (Pt, Pd e Rh), per funzionare correttamente, deve essere inserito in modo da avere una posizione particolare nella superficie del catalizzatore.

Per esempio è stato dimostrato che il Pd può formare le leghe con Rh in cui il Pd è presente in misura maggiore nella superficie della lega a discapito del Rh con conseguente diminuzione dell'attività catalitica [44].

In parecchi studi viene riportato come il Pd mostri una elevata resistenza contro l'avvelenamento dallo zolfo che però è sostanzialmente inferiore rispetto a Pt e Rh insieme [45]. In particolare l'avvelenamento da zolfo diminuisce la capacità del Pd di convertire CO e HC. Infine il Pd permette di avere un'elevata efficienza del TWC a temperature più basse rispetto a quelli contenenti Pt. Ovviamente anche lo sviluppo dei washcoats ha compensato parte degli svantaggi riportati precedentemente.

Nel 1992 soltanto il 9% del Pd fornito dal mercato veniva utilizzato nei catalizzatori automobilistici, rispetto al 45% del Pt e all'85% del Rh. Il miglioramento delle proprietà dei combustibili sia negli Stati Uniti che in Europa, e la possibilità di un miglior controllo del rapporto A/F vicino alla stechiometria, ha permesso la creazione di catalizzatori Tri-metallici [45,46]. Inoltre a seguito delle nuove normative che richiedevano dei catalizzatori TWC estremamente efficienti alle basse temperature anche la richiesta di Pd è aumentata.

Per migliorare l'efficienza a bassa temperatura come primo approccio è stato deciso di aumentare la quantità di metallo nobile utilizzato (soprattutto di Pd perché ha un costo più contenuto rispetto agli altri metalli nobili utilizzati). Oltre ad un inevitabile aumento del costo del catalizzatore l'elevato utilizzo dei metalli nobili favorisce la sinterizzazione a temperature elevate, portando alla disattivazione del TWC. In breve, la scelta e la quantità del metallo nobile è un compromesso fra l'efficienza richiesta ed il prezzo di mercato del metallo nobile. Ipoteticamente il produttore dell'automobile preferisce avere disponibile una scelta di TWC con differenti formulazioni, che permettano di scegliere in base alle variazioni dei prezzi dei metalli nobili.

Disattivazione

La diminuzione dell'attività è dovuta a molti fattori, che sono comuni a tutti i catalizzatori industriali.

Disattivazione Fisica dovuta a:

- ◆ diminuzione dell'area specifica del metallo (*sintering*),
- ◆ cambiamenti di fase (supporto, fase attiva, metallo nobile, ecc.),
- ◆ interazione metallo nobile/supporto,
- ◆ urti e shock termici,
- ◆ volatilizzazione del metallo nobile,

Disattivazione Chimica dovuta a:

- ◆ avvelenamento del catalizzatore da parte di composti a base di Pb, P e S (derivanti dalla combustione del carburante),
- ◆ deposito di sostanze carboniose,

Per quanto riguarda i catalizzatori per veicoli l'abbassamento dell'attività catalitica nel tempo rappresenta un grave problema in quanto rende necessaria la sostituzione di un apparato che l'utente giudica non fondamentale per l'utilizzo dello stesso veicolo. Per questo motivo la garanzia (obbligatoria per legge) che il costruttore deve fornire sulla marmitta catalitica è passata da 80.000 Km (dei primi anni '90) a 180.000 Km (nei primi anni 2000). La perdita di attività dipende dalla distanza percorsa dal veicolo, dalla qualità del combustibile utilizzato e dall'olio di lubrificazione utilizzato [47].

L'effetto dell'invecchiamento del catalizzatore viene rappresentato in figura 2.36 dove si può notare che all'aumentare dei tempi di utilizzo, le curve NO_x (emessi) vs. T si spostano a temperature più alte.

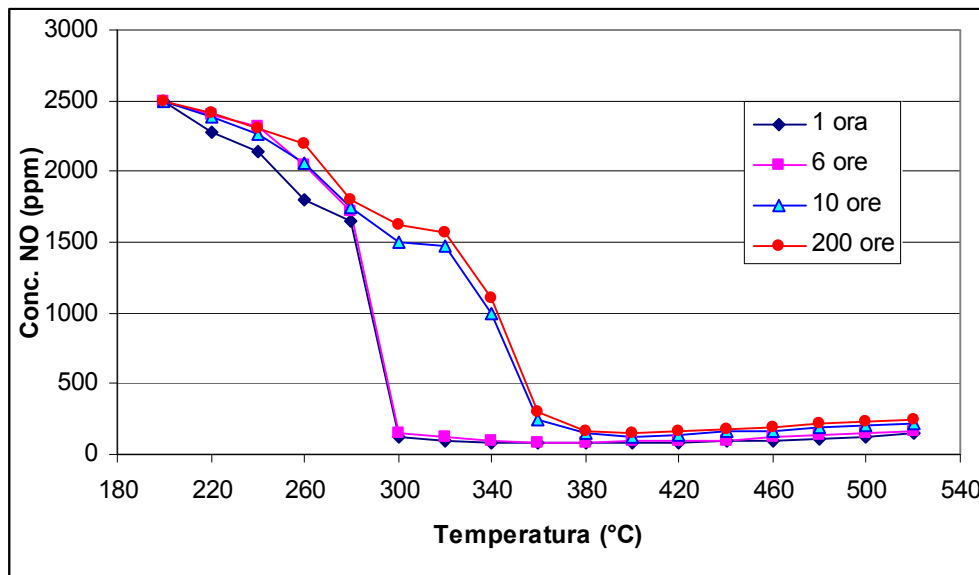


Fig. 2.36 NO_x emessi in funzione della temperatura di entrata dei gas per un catalizzatore Rh-Pt a diversi tempi di utilizzo.

Tra le cause fisiche possiamo riportare l'effetto della temperatura che può favorire l'incapsulamento di Pd e di Rh all'interno dei pori del supporto (formato da ossidi misti $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) con gravi ripercussioni nell'attività del catalizzatore [57]. Tra i processi chimici quello dell'avvelenamento da zolfo coinvolge maggiormente gli ossidi misti $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (piuttosto che i metalli nobili) che adsorbono facilmente SO_x : ZrO_2 solfonato è un catalizzatore acido solido ben noto [58], mentre CeO_2 è usato come catalizzatore di DeSO_x nella catalisi del cracking [59]. SO_2 viene assorbito sull'ossido di cerio sia sulla superficie ($T_{\text{dec.}} = 700^\circ\text{C}$) che nel bulk ($T_{\text{dec.}} = 600^\circ\text{C}$) ed i solfati che si formano arrivano a modificare la struttura interna [60-63].

Stranamente i solfati più stabili sembrano essere proprio quelli di superficie, ma in ogni caso l'uso di H_2 e CO permette l'eliminazione dei solfati come H_2S [64] specialmente in presenza di metallo nobile [65] o come OSC [66,67].

2.6 NUOVE TECNOLOGIE

2.6.1 RIDUZIONE DELLE EMISSIONI DURANTE LO “START-UP” DEL MOTORE

Come riportato in precedenza i TWC rappresentano la tecnologia più utilizzata ed altamente efficace per la riduzione dell'inquinamento, tuttavia, questi catalizzatori presentano alcune limitazioni; tra le più importanti:

- bassa attività alle basse temperature (start-up del motore),
- uso di un rapporto A/F stechiometrico che provoca una fuoriuscita di HC del 50-80% prima che il TWC raggiunga la temperatura di massima efficienza (light-off),
- non applicabilità a veicoli che utilizzano motori diesel o a combustione magra (eccesso di O_2 nei gas di scarico che impedisce la riduzione degli NO_x),

Negli ultimi anni, i limiti delle emissioni sono stati portati a valori molto bassi, rendendo necessari alcuni interventi per le limitazioni durante lo start-up del motore. Qualche esempio viene riportato nella figura 2.37:

- 1). **Sistema di accumulo degli idrocarburi** (Fig. 2.37-1) che prevede un adsorbimento a temperature inferiori ai $200^{\circ}C$. I sistemi più studiati vanno dal carbonio attivato a speciali della zeoliti idrofobe, che ad una temperatura superiore i $250^{\circ}C$ rilasciano gli HC che vengono convertiti sul TWC [74].
- 2). **Pre-Catalizzatore** (Fig. 2.37-2), con questa tecnologia il catalizzatore principale rimane nella stessa posizione, mentre il pre-catalizzatore viene posto nelle vicinanze del motore. Il volume del pre-catalizzatore è solitamente piccolo (10-30% del volume principale del convertitore), per permettere l'installazione vicino al collettore dello scarico senza effettuare alcuna modifica di rilievo. In più se il pre-catalizzatore fosse più grande si avrebbe la stessa inerzia termica del successivo TWC, con un riscaldamento più lento del convertitore principale. Questa tecnologia ha due importanti controindicazioni, come il maggior costo tecnologico ed il maggior consumo di combustibile, che spinge a soluzioni più semplici.
- 3). **Preriscaldamento del TWC** (Fig. 2.37-3) con abbattimento degli HC sui TWC. Il riscaldamento può essere realizzato elettricamente o chimicamente.

Il riscaldamento elettrico prevede il raggiungimento della temperatura di 250°C del supporto tramite l'utilizzo di resistenze ad alta efficienza, con un inevitabile consumo dell'energia contenuta nelle batterie dei veicoli. Il riscaldamento chimico invece prevedeva una combustione catalitica effettuata su un pre-catalizzatore con HC [75]. L'ossidazione di HC provoca un rapido riscaldamento del catalizzatore TWC. Il difetto di questo tipo di sistemi è l'utilizzo del carburante per permettere il riscaldamento del catalizzatore, però, a differenza di quelli con riscaldamento elettrico, sono più efficienti rispetto al sistema "motore/alternatore/batteria".

- 4). **Realizzazione di catalizzatori molto vicini al motore** (Fig. 2.37-4), in modo che possano raggiungere rapidamente la temperatura di light-off (close-coupled catalyst CCC). Questi catalizzatori devono però essere in grado di avere elevate stabilità termiche (superio ai 1000°C) [73]. Quest'ultima tecnologia è quella più studiata, infatti i close-coupled catalyst (CCC) sono quelli più utilizzati e prevedono un catalizzatore con una composizione analoga al TWC, ma con un utilizzo maggiore di Pd, necessario per promuovere la conversione di HC e di nuove miscele a base di ZrO₂, arricchita di CeO₂ per aumentarne la resistenza alle alte temperature [76].
- 5). Infine un metodo alternativo è stato quello dello sviluppo di nuovi (Fig. 2.37-5) **catalizzatori con un'alta efficienza** fin dalla temperatura ambiente [75]. Una gran arte di queste indagini è stata innescata dalle ricerche che riguardavano l'utilizzo di oro per catalizzatori in grado di ossidare il CO a CO₂, anche alla temperatura ambiente, a condizione che l'oro fosse nano-disperso [77,78]. L'ostacolo maggiore per l'utilizzo di questi catalizzatori è però stata la stabilità termica che, recentemente, è stata aumentata depositando le particelle di Au su ossidi quali CeO₂ e TiO₂ [79].

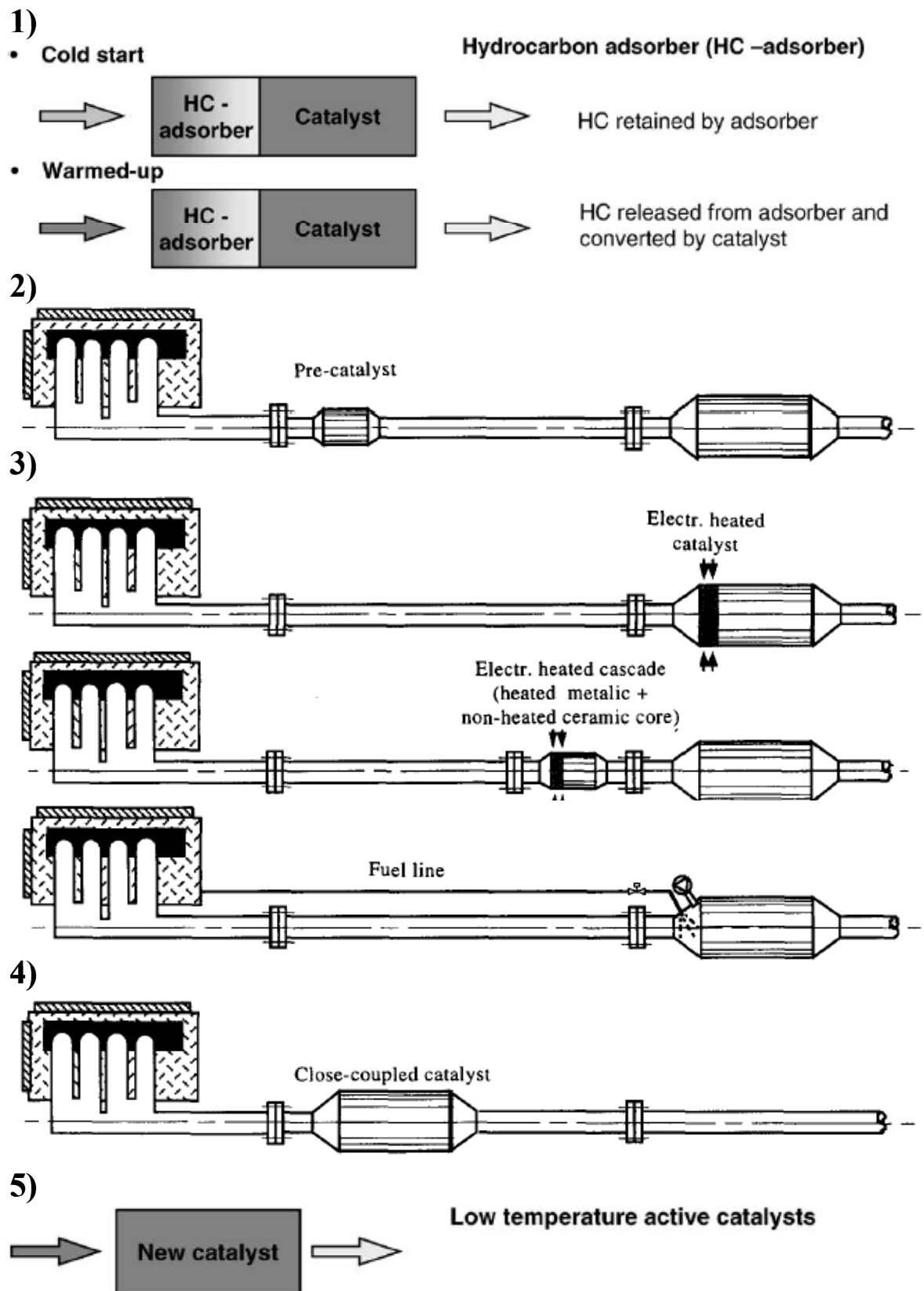


Fig. 2.34 Alcune strategie per la riduzione delle emissioni durante lo “start-up” del motore.

Un ulteriore sistema che permette un rapido riscaldamento del TWC prevede l'aggiunta di aria dopo lo scarico dal motore. Infatti durante la fase iniziale la maggior parte dei motori a benzina si avviano con miscele ricche [79], la mancanza di O_2 nel letto catalitico (necessario per abbattere HC e CO) viene risolta con l'iniezione di aria secondaria dopo le valvole di scarico del motore. L'iniezione secondaria dell'aria richiede un sistema di condutture separate, così come una pompa di aria elettricamente guidata, che fornisce l'aria supplementare nello scarico collettore, subito dopo le valvole di scarico. L'aria iniettata può reagire con il gas di scarico caldo, così una parziale ossidazione può avvenire già nelle condutture dello scarico.

Il calore, prodotto tramite queste reazioni di ossidazione, permette di raggiungere prima la temperatura di esercizio del catalizzatore (analogamente al sistema 3 con iniezione di carburante a valle del motore). Il tempo di light-off realizzato con questo sistema nel ciclo della prova è minore di 40 secondi (confrontato a 100 sec del sistema catalitico convenzionale) [79,80].

2.6.2 CATALIZZATORI PER COMBUSTIBILI ALTERNATIVI

Come accennato nel paragrafo 2.4.2 altri combustibili vedranno un loro maggiore utilizzo nelle vetture (Benzina/GNC) e quindi saranno necessari catalizzatori che possano ridurre le emissioni con differenti tipi di combustibile.

I sistemi Benzina/GPL possono essere trattati con gli stessi catalizzatori viste le analoghe caratteristiche chimiche delle emissioni.

Il metano, come combustibile essendo in forte crescita (specie in Europa) per le sue indubbe qualità, ha spinto i produttori di veicoli ad evitare le fuoriuscite di CH_4 perché avendo un GWP 25 volte superiore alla CO_2 il suo abbattimento ha una elevata rilevanza.

Il metano è una molecola molto stabile [81,82] e, così, richiede temperature molto elevate per essere ossidato (Fig. 2.38). In questo caso avere un catalizzatore che abbia una temperatura di light-off bassa è ancora più importante. Per raggiungere questo obiettivo parecchi metalli preziosi sono stati esaminati per verificare la loro attività di ossidazione nei confronti del metano [83-85]. Il Pd si è rivelato il catalizzatore più attivo per l'ossidazione di metano considerando che in questi tipi di scarico è presente un'elevata quantità di vapore dell'acqua e

concentrazioni basse di CO, mostrando una maggiore stabilità rispetto ai catalizzatori standard Pt-Rh [86].

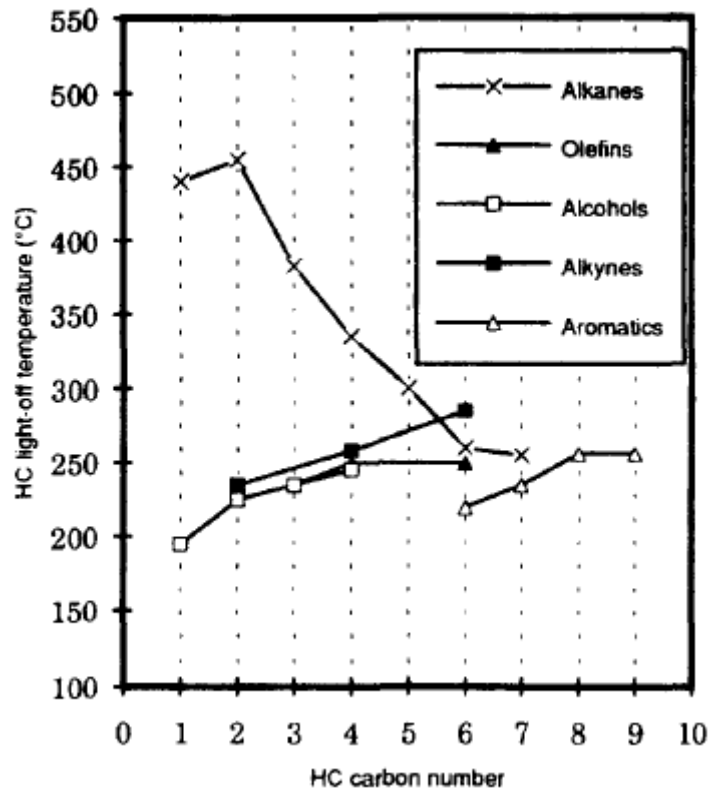


Fig. 2.38 Effetto della struttura dell'idrocarburo sulla relativa temperatura di light-off [82].

2.6.3 DIAGNOSI A BORDO DELLE MARMITTE CATALITICHE (OBD)

La rapida disattivazione dei primi TWC ha costretto lo stato della California nel 1988 ad imporre a tutti i produttori di automobili di dotare i veicoli prodotti di un sistema diagnostico che rilevasse il mal funzionamento del catalizzatore TWC con un sistema di controllo delle emissioni (On-Board Diagnosis: OBD).

Già nel 1990, tutte le automobili vendute nella California erano dotate del sistema OBD I [87]. Questo sistema però non controllava molti sottosistemi importanti per il controllo delle emissioni, come il “sistema evaporativo delle emissioni”, l'iniezione secondaria dell'aria e la marmitta catalitica.

I sistemi della seconda generazione (OBD II), introdotti dal 1994, dovevano invece anche controllare la marmitta catalitica, il sensore lambda, avvisando il guidatore di qualsiasi disfunzione. Per aumentare la responsabilità dei guidatori rispetto a questo tipo di segnale le forze dell'ordine della California possono

multare pesantemente i possessori degli autoveicoli che viaggiano con il sistema di controllo che segnala la presenza di malfunzionamenti nel sistema di abbattimento dei gas di scarico.

Regolamenti analoghi sono stati introdotti anche in Europa (dal 2000), anche se a differenza di quelli californiani non provocano alcuna ripercussione per gli utenti che non intervengono rapidamente nella riparazione del guasto.

Nella tabella 2.17 vengono riportati i limiti relativi alla presenza di un malfunzionamento del convertitore catalitico.

Limite (indice di un guasto) g/Km			
Legislazione	HC	CO	NO _x
EPA	0.12*	1.06*	0.31*
CARB (TLEV)	1.5 volte rispetto al limite delle emissioni		
CARB (LEV)			
CARB (ULEV)			
E.OBD	0.4	3.2	0.6

Tab. 2.17 Test di verifica per le marmitte catalitiche per differenti legislazioni America del Nord (EPA), California (CARB) ed Europa (E.OBD). * aumento rispetto al normale funzionamento [88].

Poiché è sia complicato che costoso misurare direttamente l'efficienza della marmitta catalitica, analizzando direttamente il gas di scarico, i sistemi di diagnosi a bordo utilizzano dispositivi di misurazione molto semplici, relativamente economici, di elevata resistenza e applicabili ad un sistema transitorio quali sono le emissioni di un autoveicolo (Fig. 2.39). Come ad esempio la sonda per il controllo della concentrazione di ossigeno (sonda λ) e/o il sensore per il controllo della concentrazione dell'idrocarburo ed infine il controllo della temperatura.

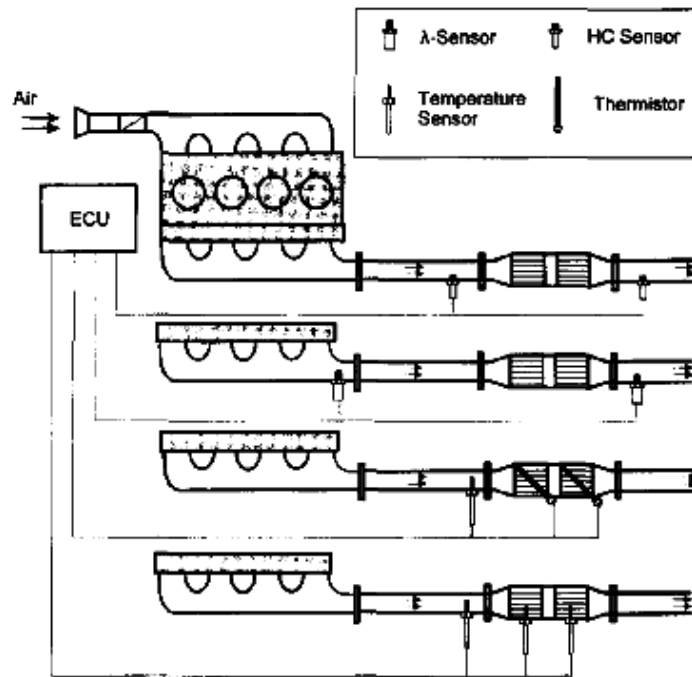


Fig. 2.39 Schema del sistema di controllo a bordo (OBD); ECU = Unità di Controllo Elettronico.

L'idea di installare una seconda sonda lambda dopo il catalizzatore TWC permette di controllare la concentrazione di O_2 in uscita (Fig. 2.40) e quindi il grado di deterioramento del sistema di accumulo/rilascio dell'ossido di cerio.

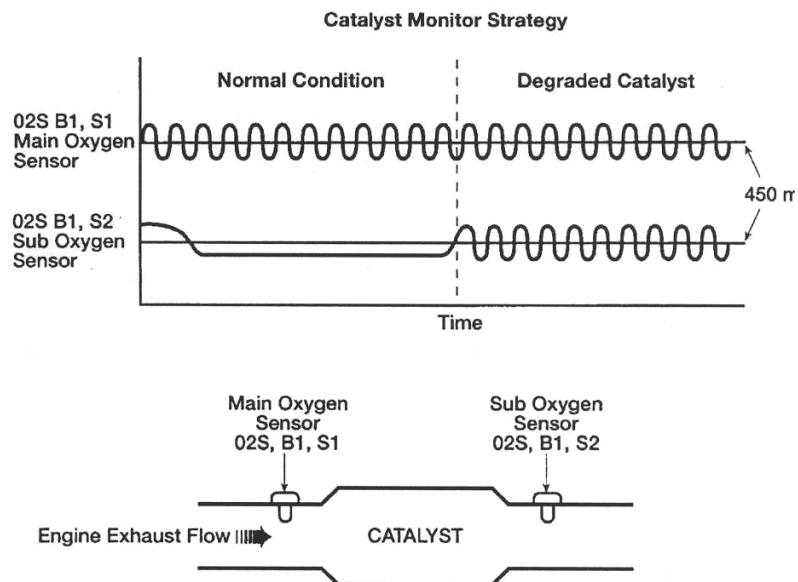


Fig. 2.40 Sistema di controllo della concentrazione di O_2 in entrata e uscita da un TWC.

Anche se questa tecnica attualmente è usata per controllare le marmitte catalitiche sui i veicoli avanzati negli Stati Uniti, l'uso dei semplici sensori che controllano la concentrazione dell'O₂ non è sufficiente per ottenere una correlazione sufficiente fra la capacità di accumulo dell'ossigeno e l'efficienza del TWC [89,90]. Per questa ragione sono stati aggiunti altri sensori (specie per i veicoli ULEV), che tengono sotto controllo anche la concentrazione degli idrocarburi [91,92].

Il controllo della temperatura [93,94] del gas di scarico all'interno della marmitta catalitica può fornire informazioni utili sullo sviluppo di calore, causato dalle reazioni esotermiche che sono un indice del light-off del catalizzatore. La disattivazione del catalizzatore, nella parte più vicina al motore, causa lo spostamento della principale zona di reazione verso la parte più vicina allo scarico, il profilo termico permette quindi di verificare lo stato di invecchiamento del catalizzatore. Ne risulta che, la misura della temperatura in una posizione fissa non è sufficiente per controllare la zona in cui si sviluppano le reazioni esotermiche.

2.7 LEAN-DeNO_x

Oltre alla tecnologia TWC la ricerca e, di pari passo le normative hanno cominciato ad interessarsi anche di quei veicoli che non erano dotati di sistemi di abbattimento (motori diesel e benzina a “combustione magra”).

Per quanto riguarda i motori diesel si sono iniziati a studiare sistemi catalitici per i grandi motori (dalle navi ai grandi camion) e successivamente con l'aumento delle vendite di motori diesel per automobili si è iniziato a studiare e legiferare anche su quest'ultimi.

Il miglioramento delle prestazioni dei motori diesel e l'aumentata qualità del gasolio per autoveicoli hanno portato, a partire dalla metà degli Anni '90, ad un progressivo, ma significativo, spostamento del mercato delle vendite verso i veicoli diesel. In Italia, oggi, circa il 60% del parco autovetture venduto viaggia a gasolio. Il minor consumo di carburante dei motori diesel, oltre che abbattere le emissioni di CO₂, diminuisce i consumi di petrolio, una fonte energetica sempre più costosa ed in via di esaurimento.

Purtroppo però il motore diesel presenta anche alcuni aspetti negativi. Per esempio, a differenza di quello a benzina, il motore diesel presenta elevate emissioni di particolato, con un impatto significativo sulla salubrità degli ambienti urbani. A parte il minor contenuto di CO₂, l'emissione dei gas provenienti da un motore diesel oltre a contenere NO_x, CO e HC, contiene una elevata quantità di O₂ (Tab. 2.16). La presenza di questo ossigeno impedisce al sistema TWC di poter ridurre gli NO_x (mentre le reazioni di ossidazione di CO e HC sono favorite).

Per questa ragione sono stati proposti alcuni sistemi catalitici che potessero ridurre gli NO_x in condizioni ossidanti (Lean DeNO_x).

Le tecnologie più studiate per l'abbattimento degli NO_x in presenza di ossigeno sono sostanzialmente due:

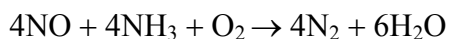
1. RIDUZIONE CATALITICA SELETTIVA DEGLI NO_x (SCR)
2. NO_x STORAGE REDUCTION

2.7.1 RIDUZIONE CATALITICA SELETTIVA DEGLI NO_x (SCR)

La Riduzione Catalitica Selettiva (SCR) permette la riduzione del 90% degli ossidi di azoto tramite l'utilizzo di un agente chimico riducente allo stato liquido o gassoso (generalmente NH₃ o urea) che viene aggiunto ai gas di scarico e per effetto dell'azione combinata di temperatura e catalizzatore gli NO_x reagiscono con l'ammoniaca formando N₂ e H₂O.

L'SCR permette la reazione a temperature attorno ai 300 °C (temperatura tipica delle emissioni da motori diesel) ed in tempi brevi. La struttura del catalizzatore è simile a quelle del TWC e può essere costituito da un supporto, in genere ceramico, dove sulla superficie porosa è disperso un metallo in grado di catalizzare la reazione.

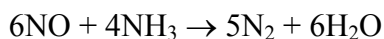
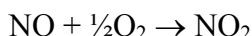
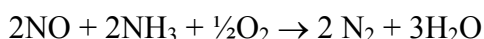
La reazione globale è:



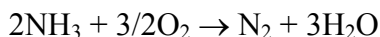
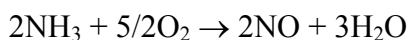
Il termine "selettiva" si riferisce alla capacità dell'ammoniaca di reagire con NO invece di essere direttamente ossidata dall'ossigeno dell'aria. Nelle tipiche condizioni operative viene utilizzato un rapporto NH₃/NO < 1 per limitare

l'emissione di NH_3 non reagita ("slip" di ammoniaca). Le reazioni coinvolte possono essere classificate in desiderate e non desiderate; queste ultime sono quelle responsabili della disattivazione del catalizzatore, del consumo non selettivo di ammoniaca o dell'aumento del carico inquinante.

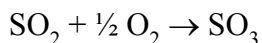
Le reazioni desiderate che avvengono sono:



La prima reazione è quella predominante in quanto la maggior parte degli NO_x dei fumi di combustione contiene NO (circa 90-95 %). Fra le reazioni indesiderate troviamo quelle che coinvolgono l'agente riducente, consumandolo o trasformandolo in sostanze inquinanti:



e quelle che riguardano l'ossidazione di SO_2 , prodotta per ossidazione dello zolfo eventualmente contenuto nel combustibile durante il processo di combustione:

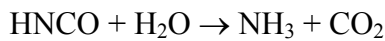
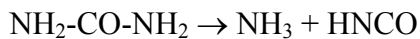
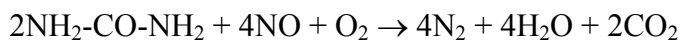


Questa reazione è altamente indesiderata, in quanto l' SO_3 formatasi crea potenziali problemi. *Primo*, SO_3 e acqua reagiscono rapidamente per dare acido solforico, corrosivo nei confronti di vari materiali. *Secondo*, la contemporanea presenza di NH_3 dà luogo alla formazione di solfato e bisolfato di ammonio, che possono depositarsi ed accumularsi sul catalizzatore (se la temperatura di reazione

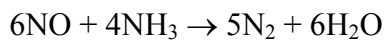
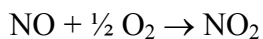
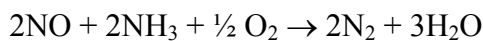
non è sufficientemente elevata) e nelle parti fredde dell'impianto, a valle del reattore catalitico (determinando fenomeni di corrosione).

C'è da aggiungere che l'utilizzo di NH_3 gassosa crea molti problemi di applicazione e di sicurezza (essendo un gas altamente corrosivo) e quindi è stato sviluppato un processo che utilizza urea ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$) come agente riducente. L'urea infatti si decompone ad elevata temperatura sviluppando ammoniaca, ma ha il vantaggio di essere molto meno tossica, facile da maneggiare ed inoltre essendo liquida occupa molto meno spazio rispetto all' NH_3 gassosa.

Le reazioni che avvengono sono:



ed ovviamente:



Nei veicoli commerciali, l'urea è contenuta in un serbatoio separato e viene introdotta direttamente nel sistema di scappamento (Fig. 2.41).

Attualmente la tecnologia viene utilizzata soprattutto per i veicoli diesel pesanti e navali, perché hanno a disposizione un maggiore spazio dove poter sistemare il serbatoio per l'urea, il catalizzatore di abbattimento e la centralina di controllo.

Infatti sia alimentato con urea che con NH_3 il processo SCR, pur fornendo una buona conversione degli NO_x , presenta numerosi inconvenienti di carattere ambientale, ingegneristico e infrastrutturale. L'aggiunta di un materiale di consumo per il corretto funzionamento di un sistema di abbattimento degli inquinanti presuppone la creazione di una rete distributiva di NH_3 (o urea) ed il suo controllo per garantirne un ottimale utilizzo.

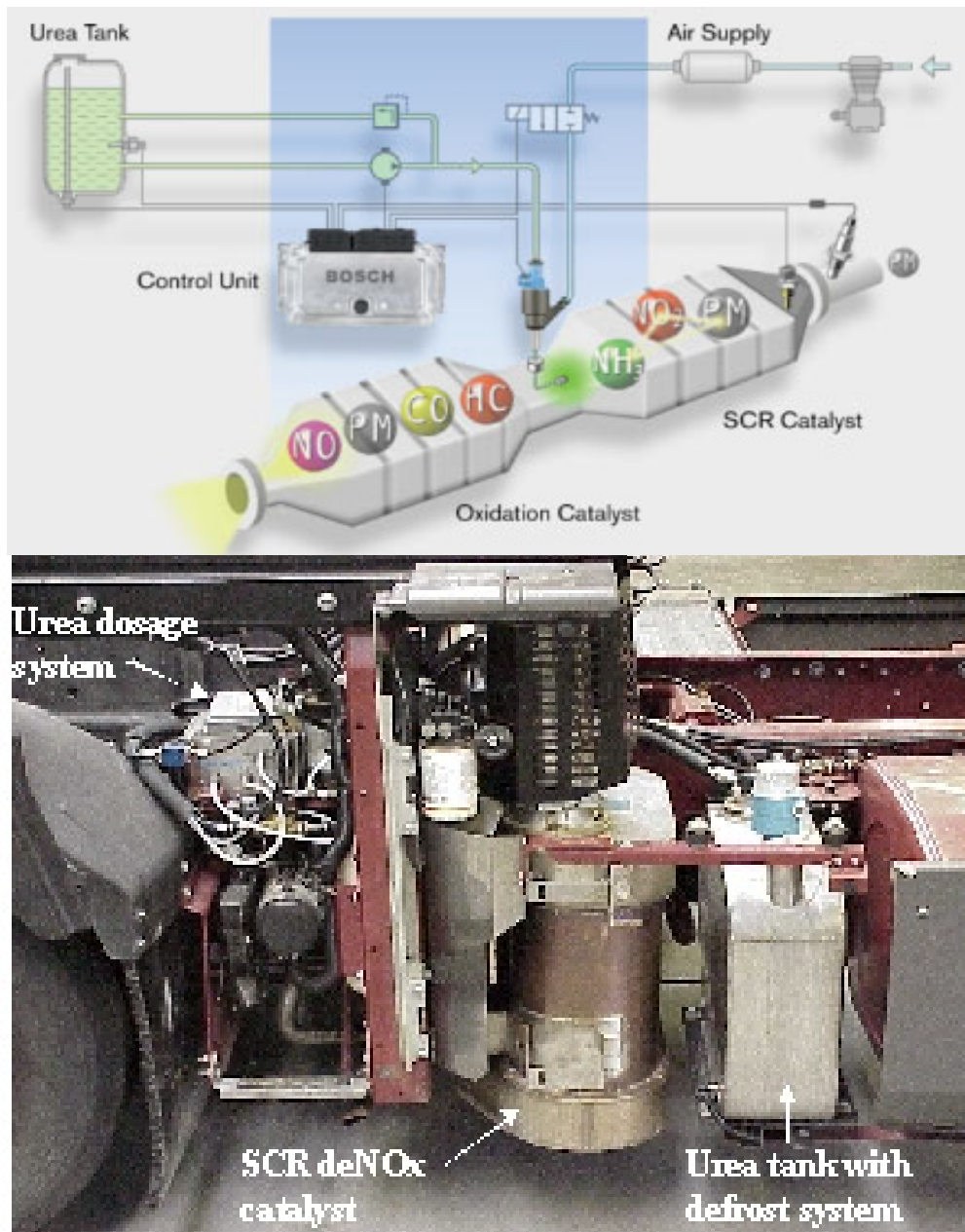


Fig. 2.41 Schema abbattimento SCR e esempio di applicazione su TIR.

La quantità di NH_3 aggiunta ai gas di scarico deve inoltre essere sufficiente a garantire una buona conversione degli NO_x , ma non può essere maggiore per evitare emissioni secondarie. Questo problema è parzialmente risolto con un sistema elettronico (ECC), simile alla sonda lambda impiegata per i catalizzatori *three way*, che controlla a valle la composizione dei gas per poi agire a monte variando la concentrazione della NH_3 immessa. Emissioni dell'ordine di 5 ppm di NH_3 nell'atmosfera sono attualmente tipiche di questo sistema.

La tecnologia SCR con NH_3 come riducente è inoltre ottimale per impianti fissi, in quanto molti dei problemi succitati non hanno luogo: sono numerosi infatti gli impianti per l'abbattimento degli NO_x che impiegano questo metodo.

Ovviamente la ricerca è orientata a cercare altre molecole riducenti, possibilmente già presenti nel veicolo, come HC, CO e H_2 che reagiranno su catalizzatori che sono in fase di studio, come:

- $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3 + \text{MoO}_3$
- $\text{ZSM-5 (SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40) + \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 + \text{NiO e CuO}$
- $\text{Pt-Rh-Al}_2\text{O}_3\text{-Metalli Alcalini}$ (migliori con CO e HC)

Utilizzando idrocarburi in alternativa all' NH_3 come riducente si ottengono attualmente basse conversioni degli NO_x ed immissioni di idrocarburi incombusti nell'atmosfera, problemi che rendono, almeno a breve termine, impraticabile la HC-SCR [95].

2.7.2 NO_x STORAGE REDUCTION (NSR)

Il sistema catalitico NSR è un concetto tra i più avanzati, sviluppato dai ricercatori della Toyota agli inizi degli anni novanta. L'idea prevede l'aggiunta di un elemento di accumulo, solitamente un ossido di un metallo alcalino terroso, a un catalizzatore TWC.

Il funzionamento di questi catalizzatori è basato su una periodica variazione delle condizioni presenti sulla superficie del catalizzatore, da magre (eccesso d'aria) a ricche (eccesso di combustibile) (fig. 2.42). Durante il periodo di alimentazione magra l' NO è ossidato, dalla miscela ossidante dei gas di scarico, a NO_2 ed accumulato reversibilmente sul catalizzatore sotto forma di nitrati, i quali sono ridotti a N_2 nel seguente periodo più breve d'alimentazione ricca (riducente). Il rapporto temporale alimentazione magra/alimentazione ricca è attualmente in fase di ottimizzazione, variando fra 6:1 e 40:1. Rapporti inferiori a questo intervallo aumenterebbero inutilmente sia i consumi di carburante che la possibile emissione di idrocarburi incombusti, mentre rapporti superiori pregiudicherebbero la capacità di rigenerazione del catalizzatore.

I catalizzatori di nuova generazione contengono anche ossidi di metalli alcalini, per promuovere il comportamento alle alte temperature, nanoparticelle di TiO_2 ,

per migliorare la rigenerazione e Rh/ZrO₂ per promuovere la generazione “in situ” di H₂ durante le periodiche rigenerazioni ad alta temperatura (650°C) [96].

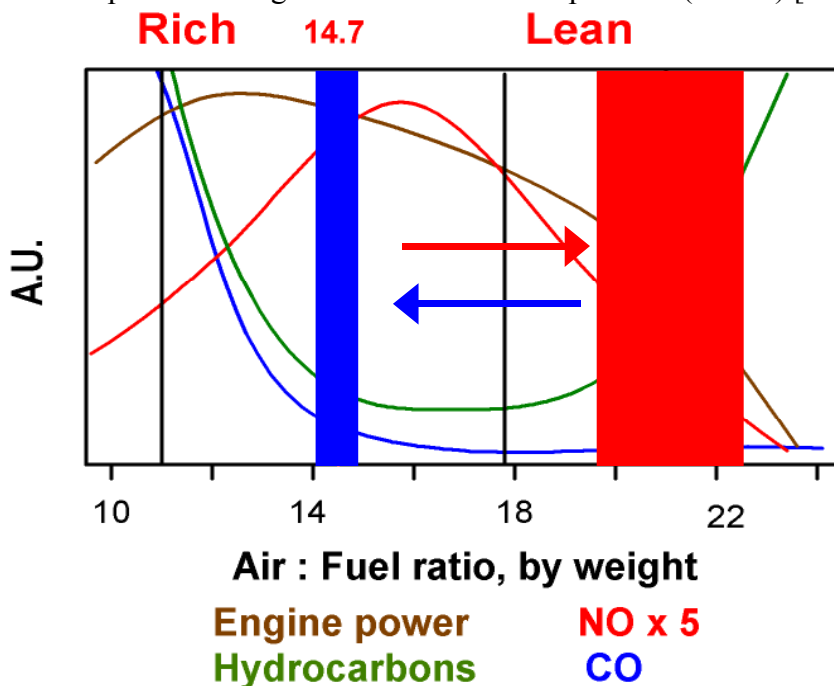


Fig. 2.42 Emissioni in funzione del rapporto aria/combustibile e zone magra e ricca, schema di funzionamento di una marmitta con catalizzatore NSR.

Gli obiettivi per rendere operativa questa tecnologia sono:

- ◆ raggiungimento di conversioni maggiori,
- ◆ aumento della stabilità a lungo termine del catalizzatore,
- ◆ resistenza all'avvelenamento da zolfo (anche se è prevista una sempre più ridotta quantità del contenuto di zolfo nei carburanti),

2.7.3 CATALIZZATORI PER PARTICOLATO

I catalizzatori idonei per le emissioni dei motori a combustione magra possono essere utilizzati anche per i motori diesel. Come accennato precedentemente, il trattamento delle emissioni dei motori diesel comporta problemi ancora più critici rispetto a quelli delle emissioni dei motori a combustione magra [95-97]:

- temperature delle emissioni più basse (attorno a 120°C con temperature di picco che non superano i 600°C),
- presenza relativamente elevata di SO_x, nonostante la prevista diminuzione del suo contenuto nel gasolio,

- presenza di particolato (necessaria presenza di filtri per la sua rimozione, anche di tipo autorigenerante).

Un possibile catalizzatore per il controllo delle emissioni dei motori diesel, dovrebbe avere le seguenti caratteristiche:

- elevata attività catalitica per temperature comprese tra 200 e 400°C
- elevata capacità di convertire l'NO in condizioni ossidanti
- elevata resistenza all'avvelenamento da SO₂
- compatibilità con i sistemi di abbattimento del particolato

In figura 2.43 viene riportato uno schema di un sistema dotato sia di un filtro per il particolato che di un catalizzatore prima del filtro.

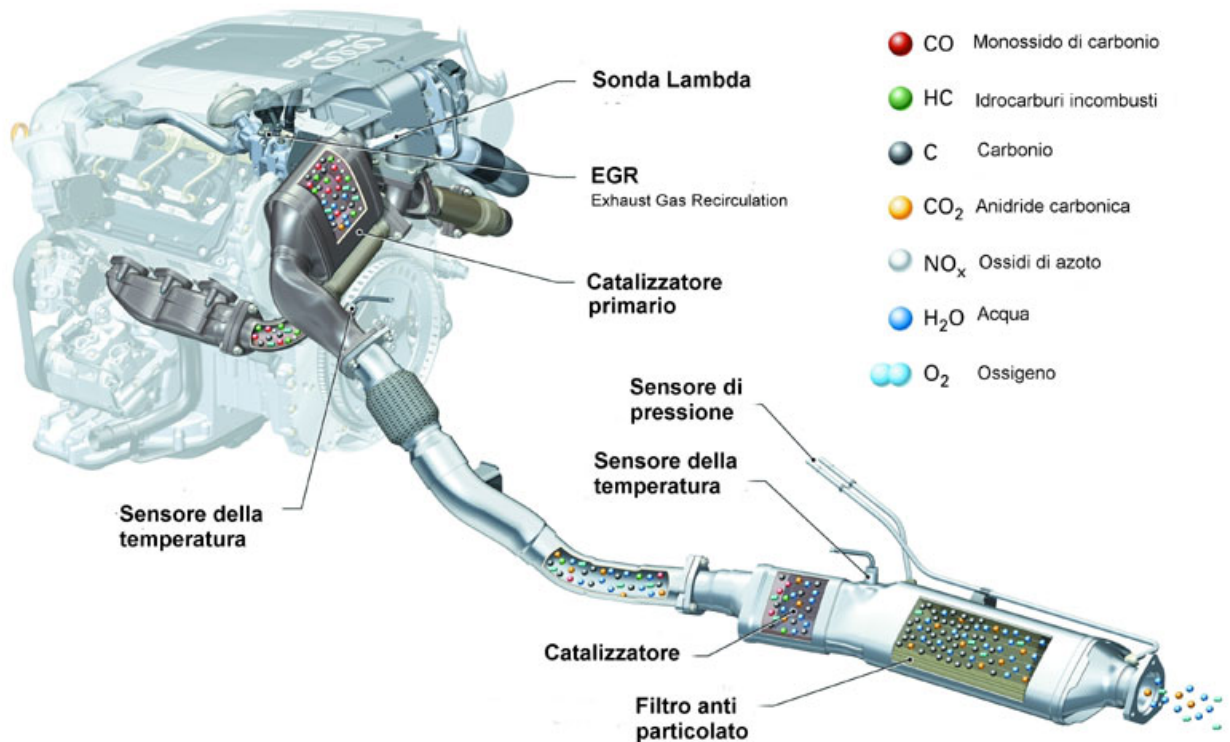


Fig. 2.43 Schema motore-filtro-marmitta per un veicolo dotato di common rail.

Al momento infatti le case automobilistiche e le normative si sono concentrate principalmente sulla più “semplice” eliminazione del particolato (rimandando il problema NO_x), per questo sono state prodotte una serie di filtri anti-particolato (FAP), il cui compito è quello di trattenere le polveri presenti nei gas di scarico.

Ovviamente il filtro deve essere rigenerato bruciando periodicamente (ogni 600-1000 km) le polveri intrappolate in modo del tutto automatico e in pochi

minuti (Fig. 2.44). La difficoltà del processo non risiede nel trattenere il particolato all'interno del filtro, bensì nel rigenerare la trappola: in questo, possono venire in aiuto i moderni sistemi ad iniezione diretta (come il Common Rail) e la loro flessibilità nell'effettuare iniezioni di combustibile al momento opportuno e della quantità desiderata.

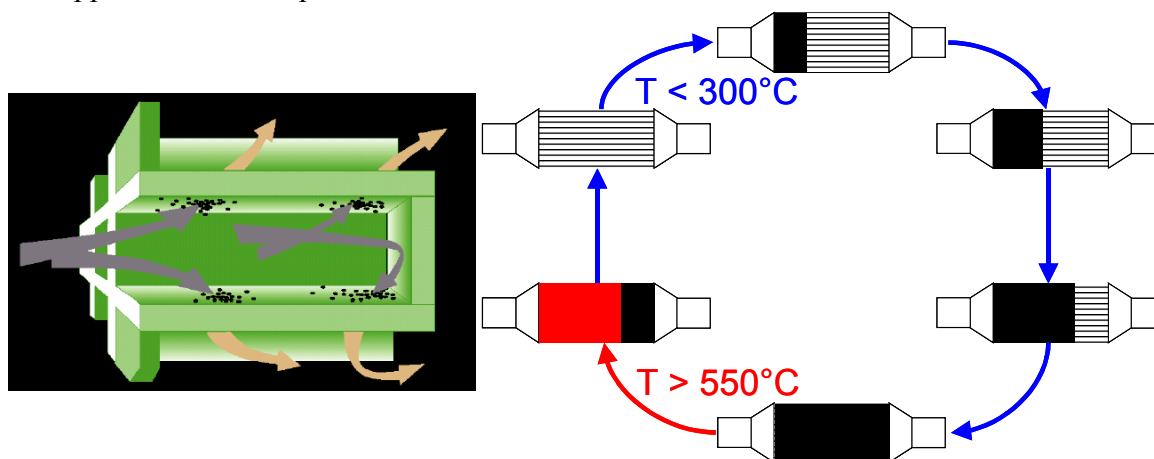


Fig. 2.44 Schema del funzionamento di un filtro anti-particolato.

Infatti, il particolato brucia naturalmente ad una temperatura di 550-600°C, ma nella guida in città i gas di scarico arrivano al filtro solo a 150-200°C: a questo punto esistono differenti vie per ottenere un innalzamento della temperatura all'interno del filtro (come già visto nel paragrafo 2.6.1):

- micro post-iniezione di gasolio, nella fase di espansione, che comincia a bruciare nel cilindro, procedendo poi fino in un pre-catalizzatore di ossidazione totale che ossidando a CO_2 e H_2O produce una grande quantità di calore che arriva al filtro innalzandone la temperatura ($T \approx 550-600^\circ\text{C}$) (Fig. 2.45),
- introduzione di uno speciale additivo (di solito un composto organico di Ce o di Fe, contenuto in un piccolo serbatoio a parte) che nella camera di combustione accumula O_2 e, una volta nel filtro (Fig. 2.46), abbassa la temperatura di inizio combustione delle polveri a 450°C , rendendola più veloce e proteggendo il filtro stesso da eccessivi stress termici, che a lungo andare potrebbero portarlo alla rottura. Ovviamente, bisogna provvedere periodicamente al rifornimento dell'additivo ogni 80-120 mila km,

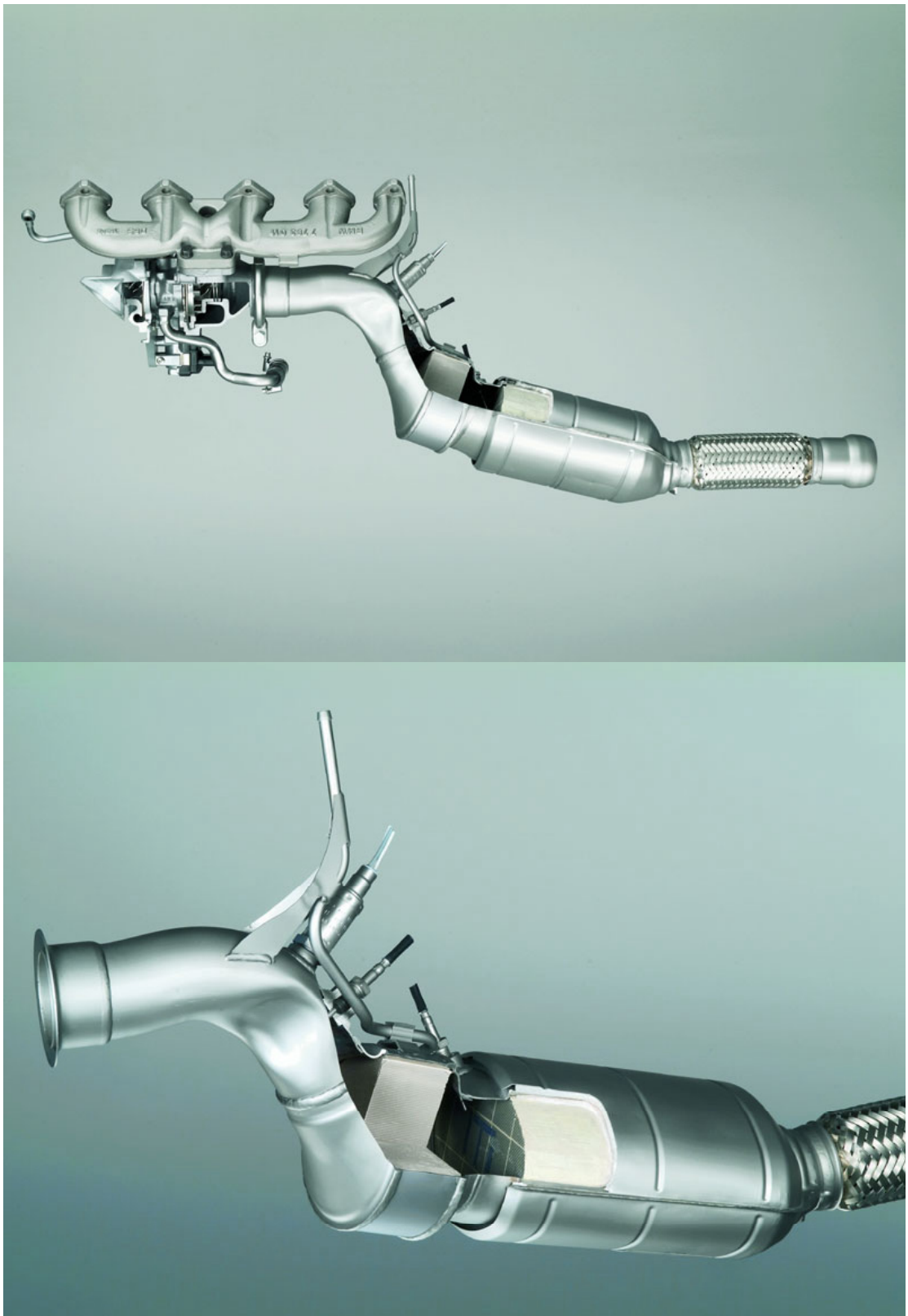


Fig. 2.45 *Posizionamento del sistema pre-catalizzatore/filtro rispetto ai collettori di uscita dei gas di scarico.*

- Arricchimento della superficie del filtro con un metallo nobile (di solito Pt) che permette di abbassare ulteriormente la temperatura di combustione del particolato a circa **300-350°C**,

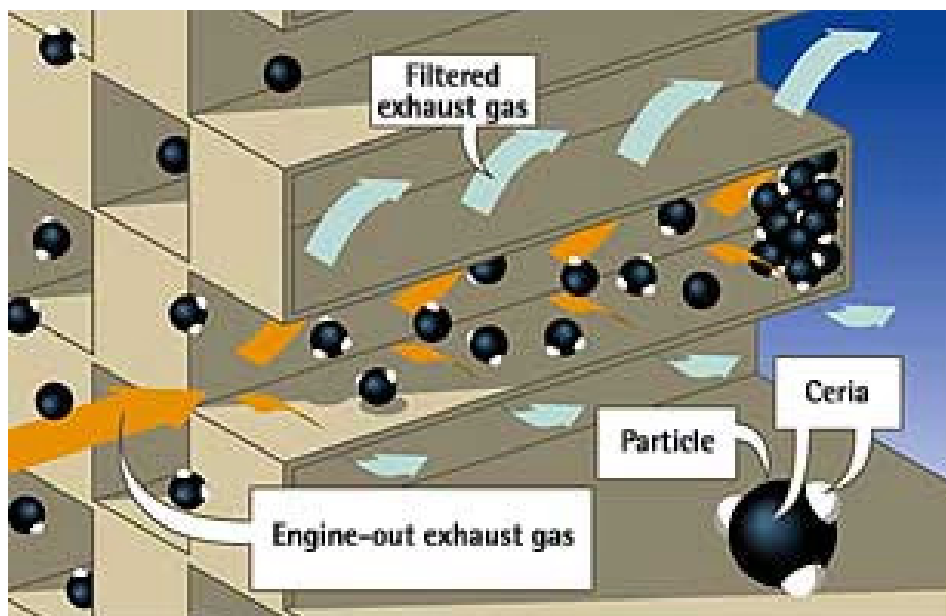


Fig. 2.46 Rappresentazione del filtro, contenente sia il particolato che l'additivo (in questo caso CeO_x).

Ovviamente il costruttore dovrà effettuare un bilancio tra i costi degli additivi o del Pt e quelli che invece possono essere i costi per il cliente e per l'ambiente.

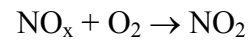
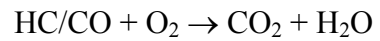
Anche per questo dispositivo, un ridotto contenuto di zolfo nel gasolio consente di migliorarne le prestazioni, abbassando ulteriormente la temperatura alla quale si può iniziare a bruciare le polveri accumulate e prolungandone il ciclo di vita.

Un altro sistema che riesce ad eliminare particolato e NO chiamato CRT (Continuously Regenerating Trap, cioè Trappola Continuamente Rigenerata), viene attualmente utilizzato in veicoli diesel pesanti (camion, autobus, ecc.). Questo sistema per il trattamento dei gas di scarico è stato brevettato dalla Johnson Matthey già nel 1989, ma ha visto la sua applicazione solo recentemente.

Nel sistema CRT (Fig. 2.47) i gas di scarico fluiscono sopra un catalizzatore ossidante che abbatte quasi completamente il CO e gli HC, lo stesso catalizzatore poi ossida l'NO a NO_2 . L' NO_2 così prodotto riesce ad eliminare la fuliggine intrappolata nel filtro successivo, in modo continuo a temperature tra 200 e

450°C. Il vantaggio rispetto alla tecnica SCR è che la combustione avviene senza dosaggio di additivi già a temperature molto basse, con un rendimento superiore al 95 %. Le reazioni che avvengono sono:

Nel pre-catalizzatore ossidante



Nel filtro per il particolato

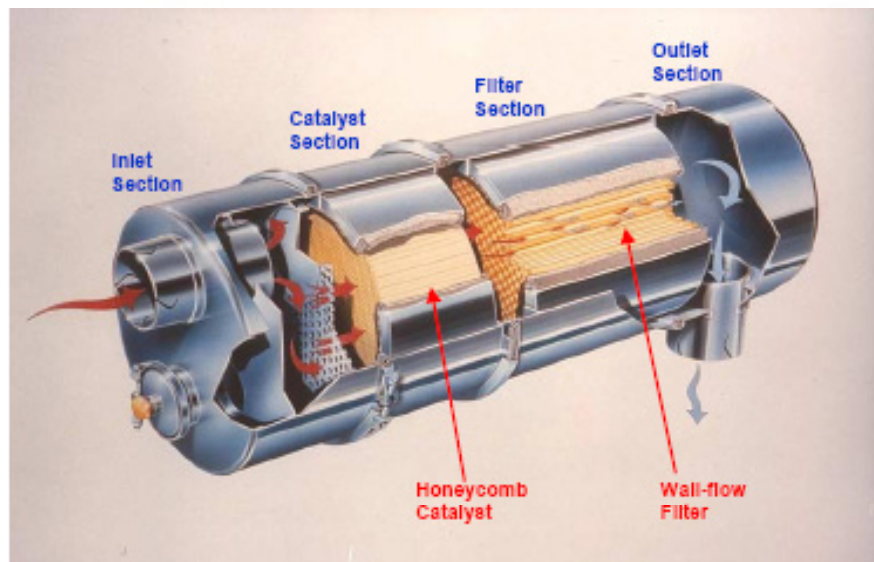
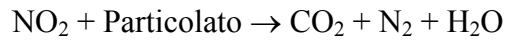


Fig. 2.47 Filtro CRT e schema di funzionamento.

Un altro vantaggio di questo sistema è che può essere applicato anche ai veicoli molto vecchi, privi di qualunque recente dispositivo di abbattimento, perché al

contrario di quelli descritti in precedenza non necessita di serbatoio per additivi, di centraline che comandino il riscaldamento, ecc. Il presupposto tecnico più importante per un impiego efficace del filtro CRT nei vecchi veicoli è che questi utilizzino carburante diesel il più possibile esente da zolfo. Inoltre con l'impiego di un olio per motori di alta qualità a basso tenore di zolfo, i filtri CRT devono essere lavati dopo circa 200.000 Km per togliere le ceneri residue non calcinate.

Il principale difetto del filtro CRT è che questo tende ad emettere una maggiore quantità di NO_2 (cinque volte più tossico dell' NO) specialmente quando il filtro è perfettamente pulito. Nonostante questo al momento questa tecnica viene molto utilizzata perché è efficace non solo per la riduzione del particolato, ma anche per il contenimento delle emissioni di CO e HC compensando così lo svantaggio di un aumento della produzione di NO_2 .

Per sopperire a questo problema è in fase di studio un altro sistema di abbattimento (SCRT), che prevede l'unione del catalizzatore SCR per la riduzione dell' NO_2 e del CRT per l'ossidazione del particolato.

Attualmente infatti sono in fase di progettazione (Fig. 2.48) numerosi sistemi che oltre ad ossidare il particolato riducono gli NO_x , con un unico sistema catalitico (Diesel Particulate- NO_x Reduction, DPNR, ecc. [98]).

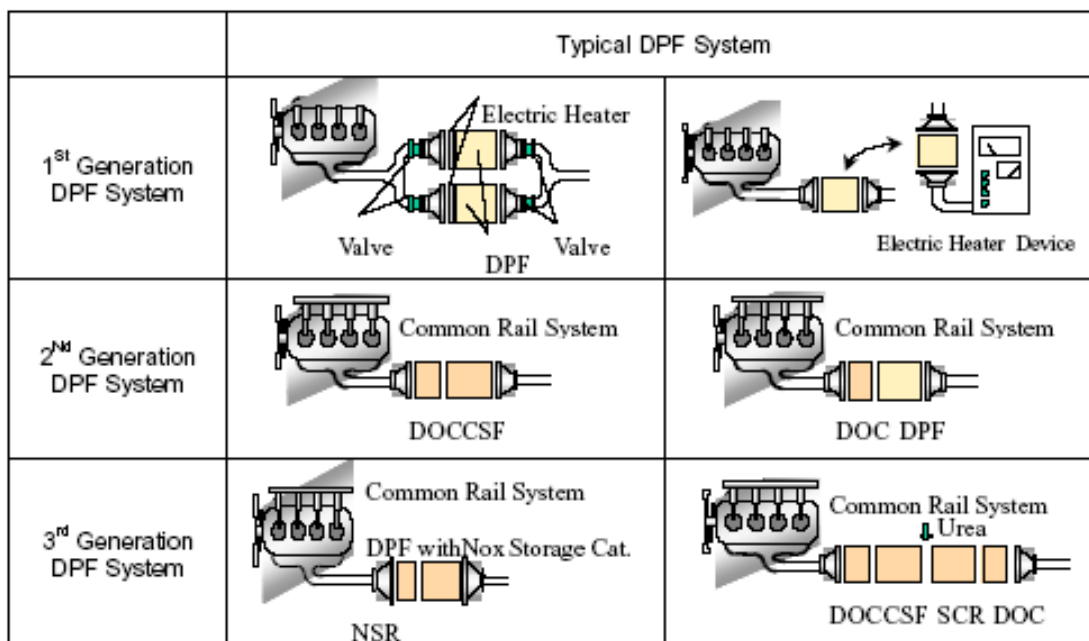


Fig. 2.48 Sistemi di abbattimento delle emissioni da motori diesel (DPF Diesel Particulate Filter, DOC Diesel Oxidation Converter, CSF Catalyzed Soot Filters, NSR NO_x Storage Reduction, SCR Selective Catalytic Reduction).

3 RASSEGNA BIBLIOGRAFICA

Alla luce della crisi energetica e del riscaldamento globale, la costruzione di veicoli che consumino un minor quantitativo di carburante, con una minore emissione di CO_2 è più che desiderata. Il motore diesel e i motori a combustione magra sono più efficienti nella combustione ed il consumo è inferiore del 30% rispetto agli attuali motori a benzina con combustione stechiometrica.

Inoltre per questi motori le emissioni di sostanze inquinanti come CO, HC NO_x ed CO_2 sono inferiori [1]. Per questo motivo, lo sviluppo di motori a combustione magra, sta aumentando in tutto il mondo.

Tuttavia, per questi veicoli, il catalizzatore TWC convenzionale non è efficace nella riduzione degli NO_x in presenza di un eccesso di O_2 [2]. A questo si è aggiunta una regolamentazione delle emissioni di NO_x sempre più rigorosa in tutto il mondo industrializzato (Fig. 3.1). Quindi, la rimozione di NO_x dai gas esausti provenienti da motori a combustione magra e diesel è diventata una delle sfide della catalisi ambientale. Nell'ultima decade, molti ricercatori hanno sviluppato catalizzatori per l'abbattimento di NO_x in condizioni magre, usando differenti sostanze riducenti [1-4]. Nel successivo paragrafo verranno riportati le più recenti scoperte della scienza nel "lean-De NO_x " e più precisamente dei "Catalizzatori tipo TOYOTA".

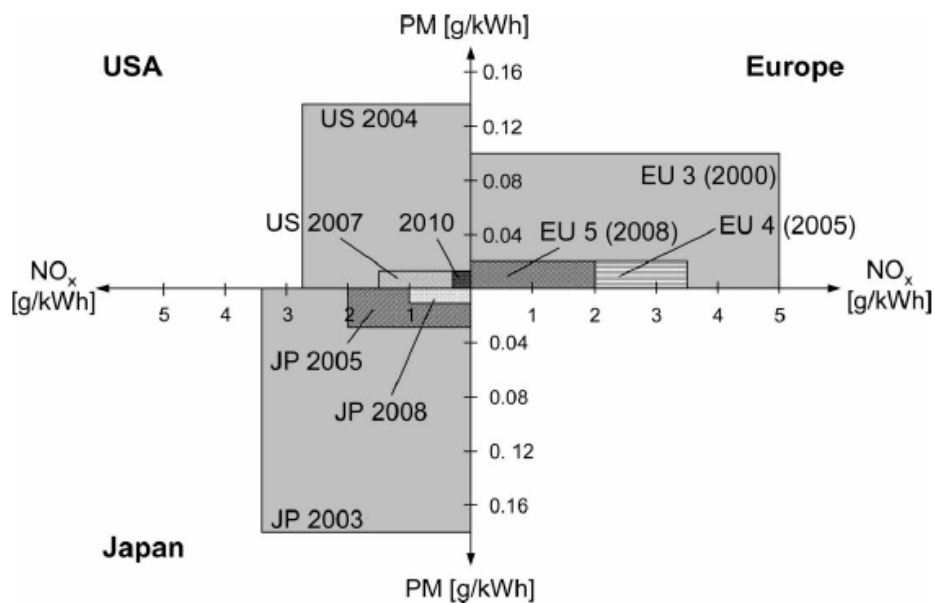


Fig. 3.1 Limiti per le emissioni di particolato e NO_x da motori Diesel.

3.1 CATALIZZATORI TIPO “TOYOTA”

Una delle più recenti tecnologie per ridurre gli ossidi d'azoto in condizioni ossidanti è definito NO_x Storage Reduction (NSR) e prevede l'utilizzo di catalizzatori che lavorano in fase alterne cicliche. Ad una prima fase ossidante, che prevede un accumulo di NO sulla superficie del catalizzatore, segue una fase riducente/stechiometrica, che permette di ridurre NO accumulato liberando la superficie del catalizzatore, che è quindi pronta per un nuovo ciclo (Fig. 3.2).

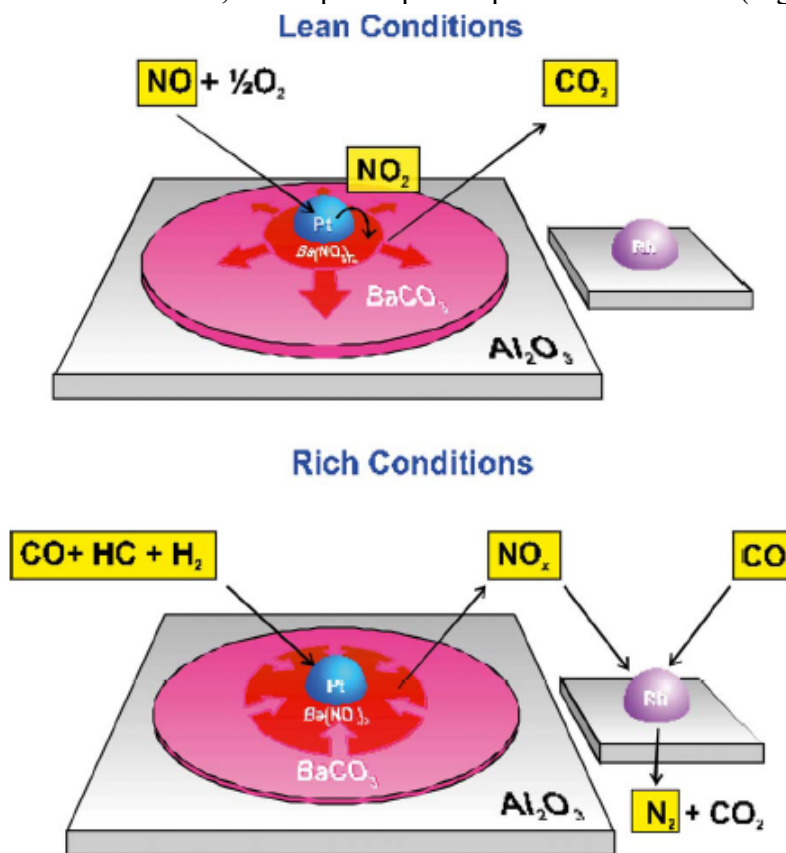


Fig. 3.2 Schema della reazione di NO_x Storage-Reduction [4].

L'andamento delle concentrazioni durante uno dei cicli viene riportato in figura 3.3 [4]. La figura mostra l'andamento della concentrazione di NO mentre si alternano le condizioni magre ($A/F = 18$) e ricche ($A/F = 14.6$). Si può osservare come per circa 1 minuto la concentrazione di NO rimanga su valori nettamente bassi, dimostrando un immagazzinamento di NO.

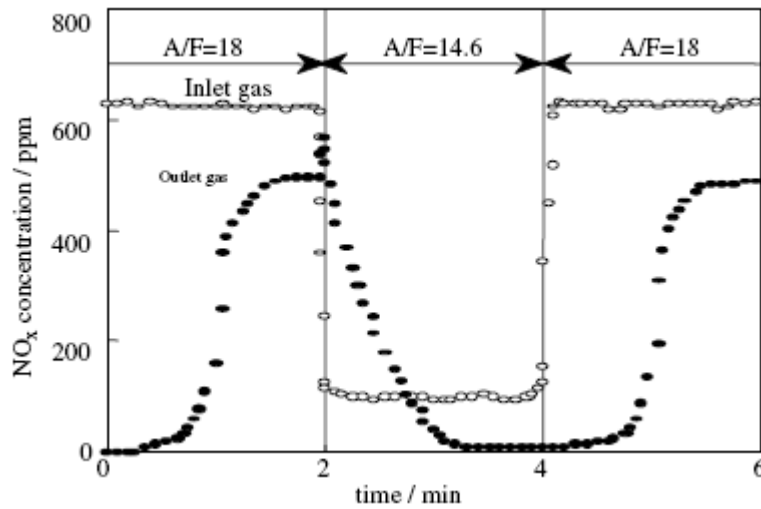


Fig. 3.3 Concentrazione di NO_x per il catalizzatore Pt/Rh/La₂O₃/CeO₂/Al₂O₃ [4].

Il principio generale del funzionamento del catalizzatore (riportato in Fig. 3.2) può essere descritto in quattro reazioni [1-4]:

1. Ossidazione di NO ad NO₂ (tramite un metallo nobile, generalmente Pt),
2. Assorbimento di NO e/o di NO₂ sulla superficie del catalizzatore, con formazione di nitriti/nitrati,
3. Rilascio e/o migrazione dei nitrati dall'elemento di accumulo al metallo nobile,
4. Attivazione della molecola riducente sul metallo nobile e riduzione degli NO_x a N₂,

Ovviamente una tale sequenza di reazione richiede un catalizzatore che riesca a riunire una serie di proprietà catalitiche differenti:

- ossidazione di NO (punto 1),
- presenza di basi forti necessarie all'immagazzinamento degli NO_x (NO e NO₂) (punto 2), con formazione di legami abbastanza labili per permettere la successiva reazione di rilascio/migrazione (punto 3),
- riduzione selettiva ad N₂ (punto 4),

I catalizzatori NSR sono generalmente composti da almeno un metallo alcalino e/o alcalino terroso, almeno da un metallo nobile e devono possedere una

adeguata area superficiale. La formulazione “standard”, brevettata da Toyota, prevede Pt e Ba depositati su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ [5,6].

La complessità delle reazioni coinvolte e il fatto che queste reazioni avvengano in fase transitoria rendono lo studio di questo tipo di catalisi estremamente complesso e a volte contraddittorio.

3.2 MECCANISMO NSR

Il meccanismo superficiale e la capacità di accumulo e riduzione sono stati studiati da numerosi autori, che si sono concentrati di volta in volta sia sui singoli punti descritti in precedenza sia sull'intera sequenza.

I primi studi sul meccanismo superficiale e sulla capacità di accumulo sono stati effettuati da Takahashi et al. [7] (Fig. 3.4a), da Bögner et al. [8] e da Matsumoto [9,10] (Fig. 3.4b), utilizzando Pt e Ba su Al_2O_3 .

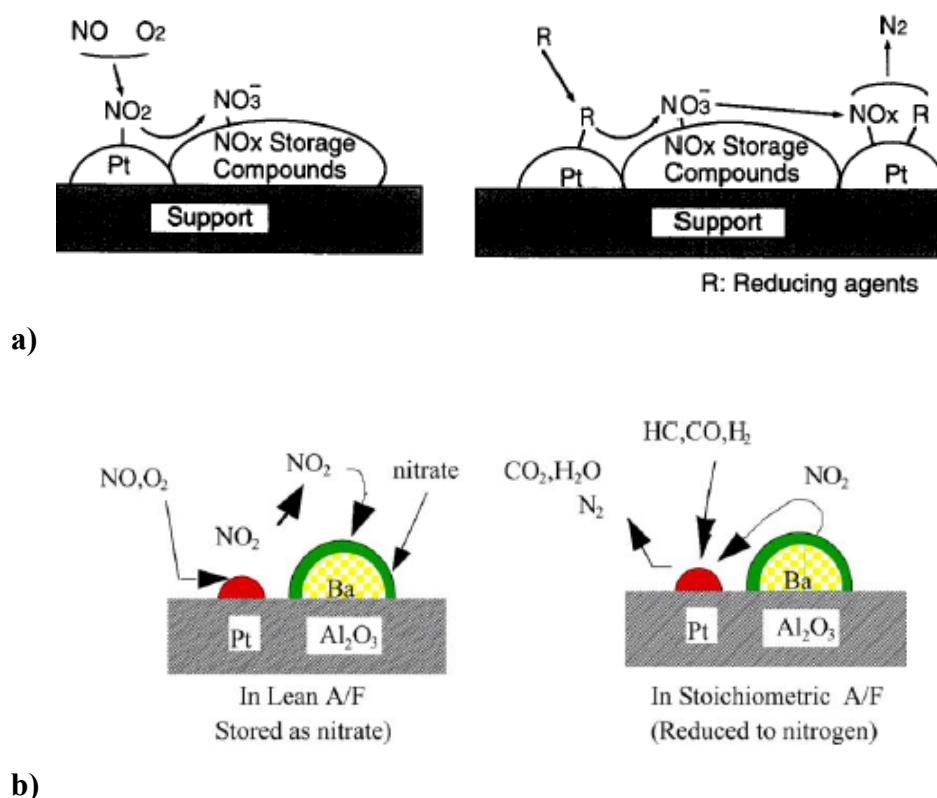


Fig. 3.4 *Meccanismo NSR proposto da: a) [7], b) [10].*

3.2.1 OSSIDAZIONE DI NO

L'ossidazione di NO a NO₂ è il primo stadio per l'accumulo di NO sul catalizzatore. L'ossidazione di NO dipende da fattori cinetici e termodinamici, oltre che dalla concentrazione di O₂, dal tempo di contatto (e quindi dalla velocità spaziale dei gas) e dal tipo di metallo nobile utilizzato per la reazione.

I fattori cinetici legati alla formazione di NO₂ sono stati evidenziati utilizzando un catalizzatore Pt/γAl₂O₃ [3] sottoposto ad un flusso di gas con composizione costante (8 % O₂ + 250 ppm NO in N₂), ma con velocità spaziali differenti.

In figura 3.5 viene riportata la conversione ad NO₂ in funzione della temperatura (da 100 a 600°C) a differenti velocità spaziali e all'equilibrio. Per temperature inferiori ai 200°C si osserva un limite cinetico, mentre al di sopra dei 300-350°C si raggiunge l'equilibrio, con limitazioni termodinamiche.

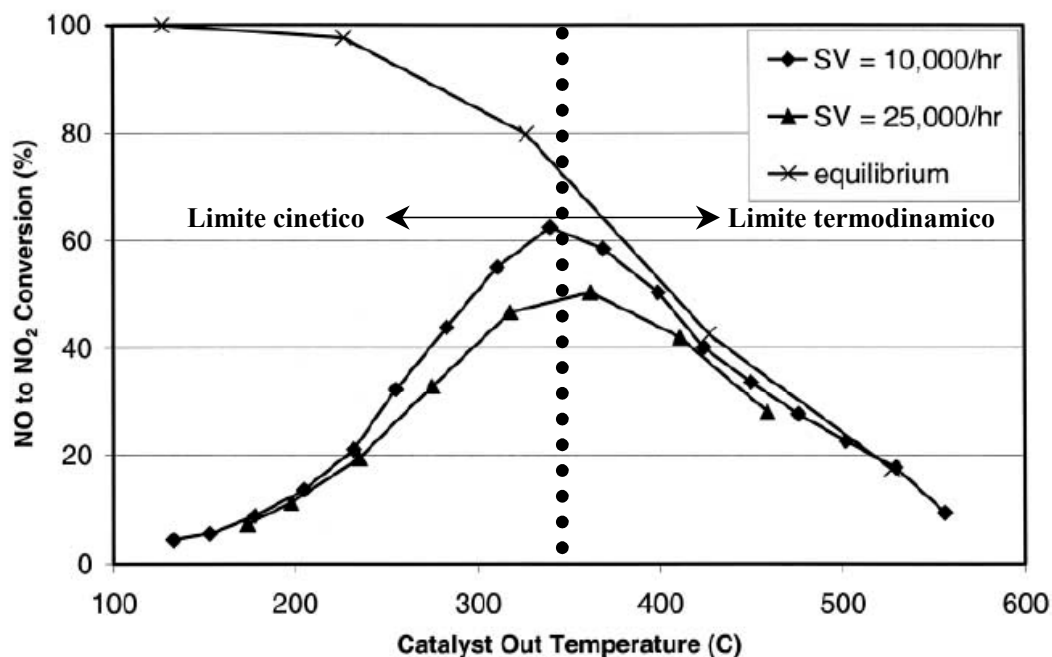


Fig. 3.5 Effetto della velocità spaziale sull'ossidazione di NO per il catalizzatore Pt/γAl₂O₃. Le misure sono state effettuate dopo il raggiungimento di valori costanti di NO e NO₂. La concentrazione è stata misurata con un rivelatore a chemiluminescenza. Il gas era composto da 8 % O₂ + 250 ppm NO in N₂ [3].

I metalli preziosi rappresentano una scelta obbligata per l'ossidazione di NO vista la loro attività re-dox e tra i metalli nobili il Pt è sempre la prima scelta per un catalizzatore di ossidazione.

Ovviamente ci sono formulazioni che includono differenti metalli nobili e/o

miscele di metalli nobili, con una differente capacità di ossidazione [11-13].

Salasc et al. [14] hanno effettuato anche uno studio comparativo preparando due catalizzatori (Pd-Ba/Al₂O₃ e Pt-Ba/Al₂O₃). Quello contenente Pd ha mostrato una attività migliore di quello con Pt a 300°C, mentre a 400°C il campione contenente Pt era il migliore con una conversione a NO₂ superiore del 20% rispetto al catalizzatore contenente Pd [14]. Lo stesso studio mostrava che il palladio si dimostrava anche più efficace nella riduzione di NO con idrocarburi in condizioni magre.

Anche la quantità di metallo nobile e la sua dispersione sono stati studiati da numerosi autori, così come vari supporti [15-17]. Ad esempio Xue et al. [15] hanno confrontato ZrO₂, Al₂O₃ e SiO₂ trovando che quest'ultimo forma legami meno stabili con NO₂ formato e permette all'NO assorbito dal metallo nobile di migrare più rapidamente liberando il sito attivo per un'altra ossidazione.

In uno studio separato, [16] un effetto simile è stato spiegato con l'esistenza di dispersioni differenti del Pt sui differenti supporti, che porta ad avere dimensioni delle particelle di metallo differenti con una reattività differente. Lee et al. [17] hanno infine dimostrato che alte dispersioni non conducono sempre ad una maggiore formazione di NO₂, ma anzi possono produrre una maggiore sinterizzazione del metallo durante la reazione, con una sensibile diminuzione nel tempo dell'attività. Al contrario una dispersione troppo bassa porta ad avere una minore superficie di Pt per la reazione di ossidazione.

Kobayashi et. al. hanno inoltre studiato miscele di metalli nobili, mostrando che l'attività di accumulo diminuisce passando da Pt/Rh \approx Pt > Pd/Rh > Pd [18]. L'attività era misurata facendo riferimento all'ossidazione di NO e quindi ad maggiore quantità di NO₂ disponibile con un conseguente miglioramento nella capacità di immagazzinamento.

In un altro studio [19] sono stati confrontati catalizzatori a base di Pt, Rh e Pd supportati su Al₂O₃ impregnata con Ca. Sorprendentemente a 300°C, il catalizzatore contenente Rh è risultato migliore di quello contenente Pt, che a sua volta era migliore di quello contenente Pd [19]. In questo caso c'è da considerare un probabile effetto negativo che il Ca potrebbe aver avuto sul Pt e sul Pd, rispetto al Ba, ma in ogni caso lo svantaggio nell'utilizzo del Rh per le formulazioni dei catalizzatori per NSR è dato dall'elevato costo del Rh rispetto al Pt.

Il Pt e il Rh mostrano comunque un'attività superiore se si trovano in miscela, migliorando le prestazioni di ossidazione di NO e di riduzione dei nitrati. Inoltre la formazione di sistemi bimetallici si è dimostrata utile anche nei TWC aumentando la resistenza all'SO₂.

3.2.2 MECCANISMO DI ACCUMULO

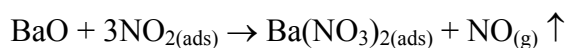
Come già accennato la discussione scientifica si è concentrata soprattutto sul tipo di specie che si forma prima dell'assorbimento (nitriti e/o nitrati) e sul luogo dell'immagazzinamento (superficie o bulk) piuttosto che studiare assorbitori alternativi.

Come riportato in precedenza è stata rivelata la presenza di nitrati quando viene posto NO₂ a contatto con BaAl₂O₄ e BaSnO₃, mentre NO non interagisce con queste superfici [20,21]. Per campioni contenenti Pt la formazione di Ba(NO₃)₂ è immediata nel caso di alimentazione con NO₂, mentre è più graduale alimentando NO + O₂ [18,22-31].

Anche la temperatura ha un ruolo nella formazione di una specie piuttosto che di un'altra infatti a basse temperature (< 200°C) è stata evidenziata la presenza di nitriti, mentre a temperature superiori i nitrati sono la specie dominante [31,32]. Questi ultimi potrebbero essere dovuti sia ad una più facile ossidazione dei nitriti a nitrati sia dall'instabilità dei nitriti rispetto a quella dei nitrati ad elevate temperature. Ad ogni modo la specie nitrito viene indicata come un precursore per la formazione del nitrato. Il meccanismo di accumulo di NO non è comunque stato chiarito e quindi esistono 2 possibili vie parallele (Fig. 3.4):

- la “**via nitrato**”, dove NO viene ossidato ad NO₂ sul Pt e poi NO₂ per disproporzionamento sul Ba forma nitrati e NO_(g), che può essere nuovamente ossidato ad NO₂ o desorbito dal catalizzatore,
- la “**via nitrito**” dove NO viene ossidato direttamente sul Pt e assorbito come nitrito dal Ba, che successivamente lo ossida a nitrati,

Il meccanismo via nitrato è quello più comunemente accettato [21,26,33-35] e prevede l'assorbimento di NO₂ per disproporzionamento:



Un esempio del meccanismo di disproporzionamento è riportato nella figura 3.6, dove NO_2 (500 ppm) è stato inviato sul catalizzatore $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ [3]. La capacità di accumulo termina dopo 140 secondi, con l'inizio del desorbimento di NO_x . La quantità di NO desorbita viene riportata in grafico e risulta essere maggiore di quella che ci si aspetta dall'equilibrio NO/NO_2 (3 ppm di NO). L' NO termina di fuoriuscire (escluso quello dell'equilibrio) dopo circa 2400 secondi, questo comportamento può essere giustificato solamente utilizzando il modello del disproporzionamento, che prevede nei primi secondi la formazione di NO che a sua volta può venire parzialmente ri-ossidato a NO_2 reagendo nuovamente con la superficie ancora libera del catalizzatore assorbendosi.

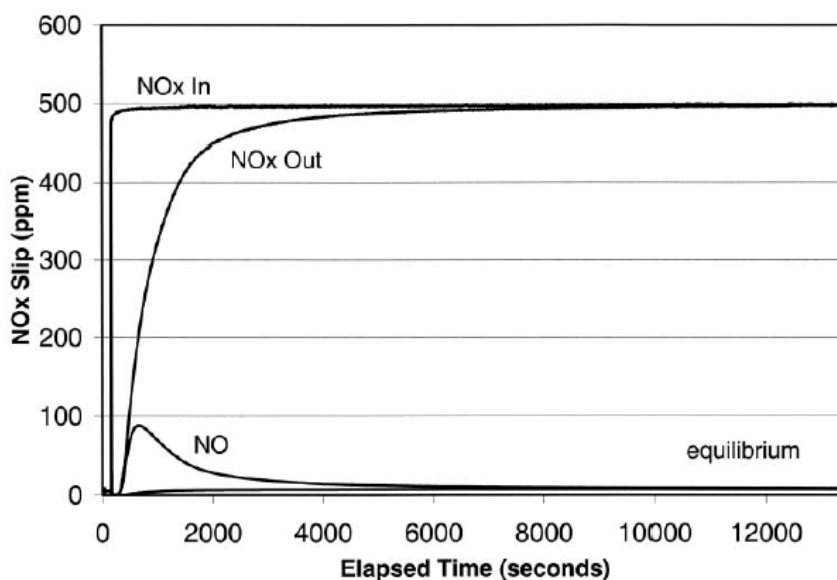


Fig. 3.6 Concentrazione di NO_x e NO in uscita dal reattore in funzione del tempo per il catalizzatore $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$. Velocità spaziale di 15000 h^{-1} , composizione dei gas: 500 ppm NO_2 , 8% H_2O , 8% CO_2 , 8% O_2 in N_2 [3].

Man mano che il catalizzatore si satura (dopo circa 2400 secondi) diventa meno probabile la formazione di NO e di conseguenza in uscita dal catalizzatore abbiamo solo NO_2 . La figura 3.7 riassume il comportamento fin qui descritto.

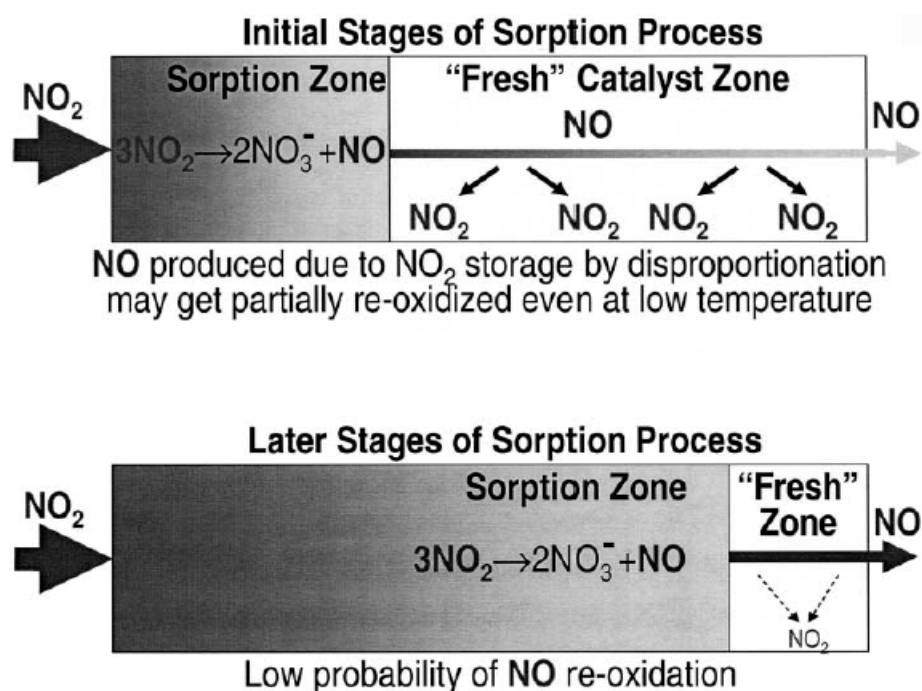


Fig. 3.7 Descrizione del possibile meccanismo di saturazione del catalizzatore con il meccanismo del disproporzionamento [3].

Il meccanismo via nitrito [36-40] suggerisce una strada alternativa (Fig. 3.8), e prevede una basilare interazione Pt-Ba.

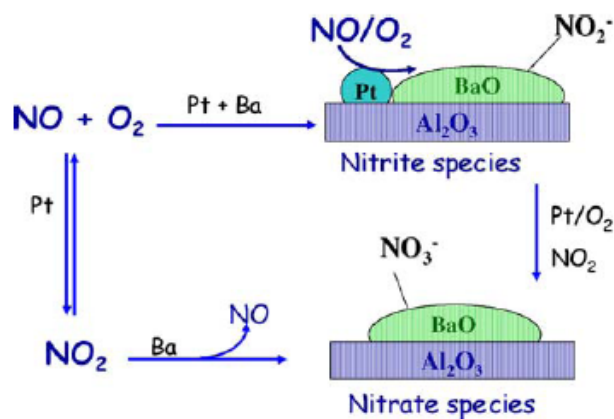


Fig. 3.8 Descrizione del meccanismo di assorbimento di NO su un catalizzatore Pt-Ba/Al₂O₃ [40].

La complessità della reazione di accumulo non è facilmente semplificabile ed è sicuramente portata avanti dalla presenza di ossigeno attivato dal metallo nobile, che come gli NO_x è presente sulla superficie del catalizzatore e ha la possibilità di

migrare dal sito di origine a quello di accumulo aumentando i possibili reagenti di partenza. Le reazioni proposte sono numerose, ma tutte portano alla formazione di nitrati o di sistemi contenenti nitrati e nitriti:

- $\text{BaO} + 2\text{NO} + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$; $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{O}^* \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [32,41,42]
- $\text{BaO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [18,23,24,26,32,42]
- $\text{BaO} + 2\text{NO} + 3\text{O}^* \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [24,26,42,43]
- $\text{BaO}_2 + 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [25,33]
- $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$; $2\text{BaO} + \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [45]
- $2\text{BaO} + 4\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [42,43]

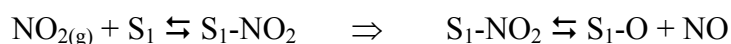
Un altro dettagliato meccanismo è stato proposto da Olsson et al. [44] che hanno studiato un campione più simile a quelli reali, utilizzando un monolite Pt/BaO/Al₂O₃. Le condizioni sperimentali sono riportate in tabella 3.1.

Reagenti	Assorbimento 1	Assorbimento 2 (con riducente)
NO ₂	680 ppm	500 ppm
NO/N ₂	600 ppm	---
C ₃ H ₆	---	0 – 1000 ppm

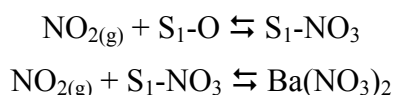
Tab 3.1. Condizioni sperimentali per l'accumulo di NO_x su Pt/BaO/Al₂O₃ [44].

Utilizzando equazioni modello e analizzando i risultati sperimentali il meccanismo proposto procede secondo i seguenti stadi:

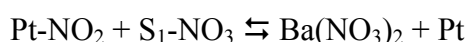
1. L'NO₂ alimentato si adsorbe sull'elemento di accumulo (in questo caso BaO) ed evolve poi come NO attivando il sito **BaO = S₁**:



2. Il sito attivato assorbe come NO₃ l'NO₂ alimentato:



3. Anche il metallo attivo (in questo caso Pt) assorbe l'NO₂ e con un meccanismo di “spill-over” lo trasferisce al **BaO = S₁**:



4. La molecola riducente (in questo caso propilene), necessaria per liberare i siti di accumulo e trasformare gli NO_x in N₂, si adsorbe sul metallo attivo e reagisce con l'NO₂ assorbito sul sito S₁ (BaO = S₁) rendendolo pronto per un nuovo ciclo di reazioni:



Più recentemente Anderson et al. [28,45] hanno osservato, a differenza di Olsson, la formazione di Ba(NO₃)₂ non solo sulla superficie del catalizzatore ma anche nel bulk.

L'interazione Pt/Ba è un altro punto chiave della catalisi NSR e conduce alla discussione sulla quantità di elemento di accumulo da utilizzare per avere il miglior catalizzatore, è quindi importante determinare il miglior rapporto Pt/Ba.

In linea di principio aumentare molto la quantità di elemento di accumulo dovrebbe portare ad un aumento della capacità di assorbire NO, ma allo stesso tempo si vengono a creare particelle che diventano sempre più grandi invece che numerose. Inoltre si ha un ricoprimento del metallo nobile con conseguente diminuzione dell'attività catalitica.

Piacentini et al. hanno studiato a fondo come variano le caratteristiche dei catalizzatori man mano che vengono preparati campioni con un maggior contenuto di Ba [46-49]. Nei loro lavori vengono riportate le caratteristiche fisiche dei campioni, rivelando come aumentando la quantità di Ba, si ottengono strutture con fasi differenti (Fig. 3.9), che a loro volta hanno reattività differente (Fig. 3.10).

Il primo strato è principalmente uno strato amorfo di BaO (27 ml/mol), con una modesta capacità di accumulo (Fig. 3.10), poi aumentando la quantità di Ba si ottiene una fase amorfa di BaCO₃ (LT-BaCO₃; 46 ml/mol), che decompone a bassa temperatura, ma che sembra avere le migliori caratteristiche per la catalisi NSR formando Ba(NO₃)₂ amorfo (81 ml/mol). Infine aumentando ulteriormente la quantità di Ba si ottiene una fase cristallina di BaCO₃, che decompone ad alta temperatura (HT-BaCO₃) con formazione di Ba(NO₃)₂ cristallino. La presenza di quest'ultima fase porta però ad un peggioramento nella catalisi NSR.

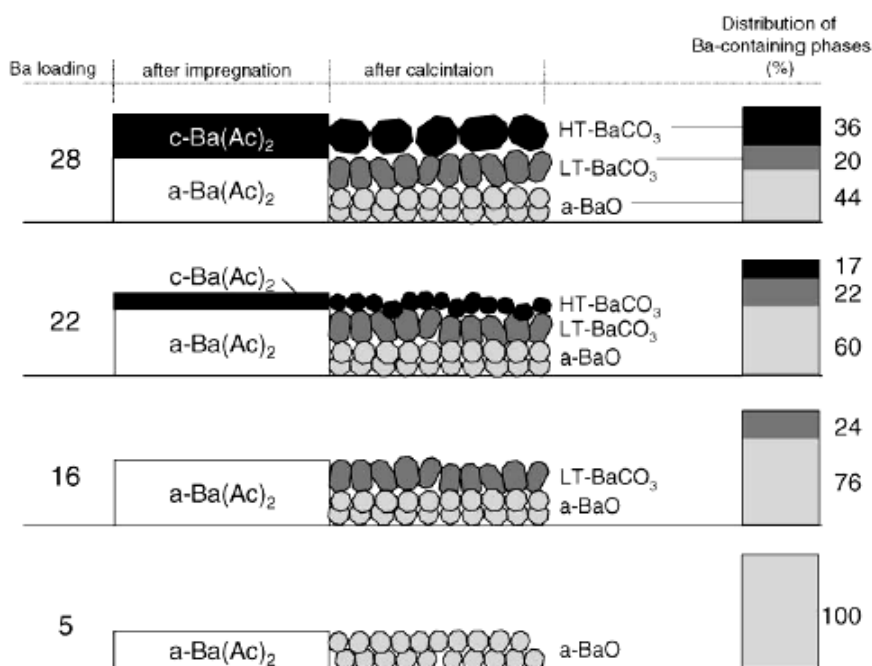


Fig. 3.9 Schema dell'effetto della quantità di Ba aggiunto e della distribuzione delle fasi (esprese in %) [46-49].

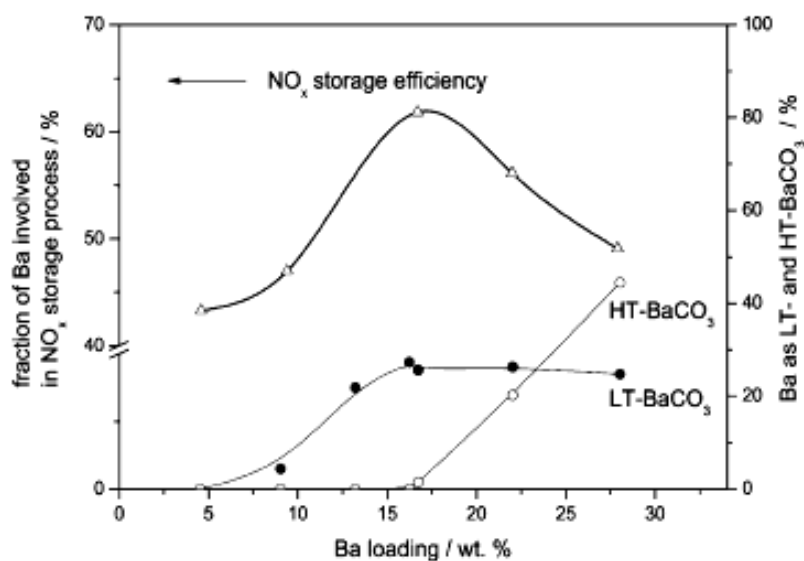


Fig. 3.10 Efficienza nell'accumulo di NO_x in funzione della quantità di Ba e della presenza di fasi BaCO₃ [46-49].

Conclusioni simili sono riportate anche da Castoldi et al. [50], che riportano come per quantità superiori al 23% in peso di Ba, si ottenga un effetto negativo (Fig. 3.11). Viceversa fino ad una quantità del 10 % non si notano apprezzabili risultati nell'accumulo di NO_x.

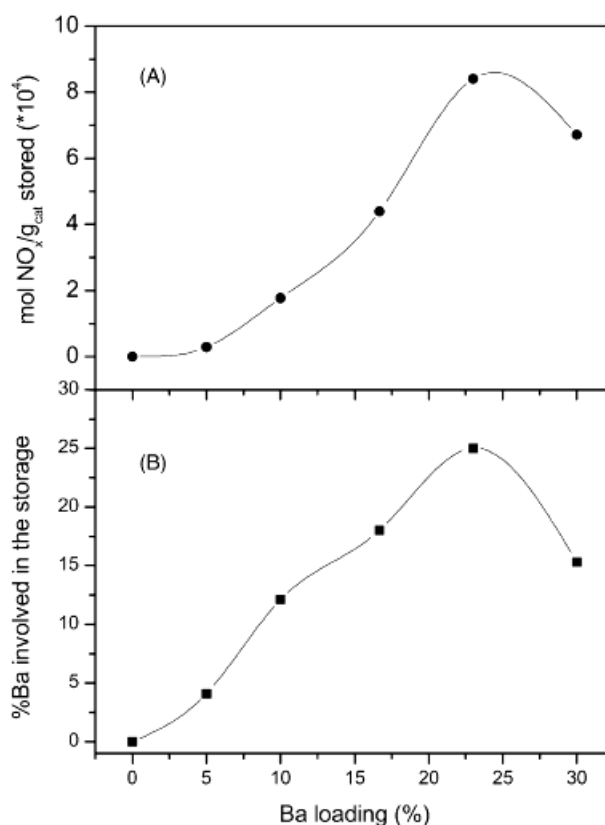


Fig. 3.11 (A) moli di NO_x assorbite (mol/g_{cat}) e (B) percentuale in peso del Ba coinvolto nell'accumulo sul catalizzatore Pt–Ba(x)/γAl₂O₃ [50].

Recentemente anche Scholz et al. [51] hanno dimostrato, analogamente a quanto visto per Piacentini [46-49], che esistono 3 differenti zone di reazione con differente reattività (Fig. 3.12).

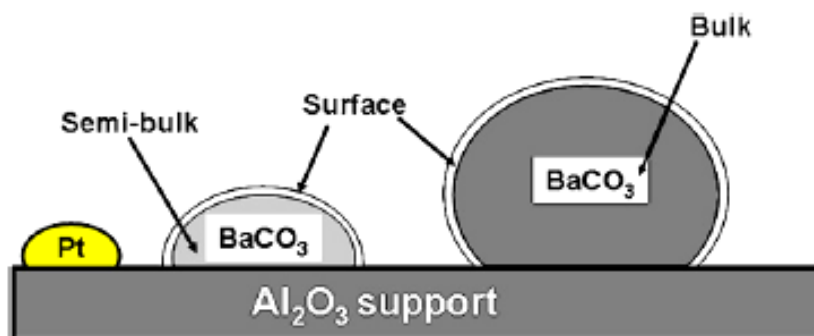


Fig. 3.12 Schema della superficie di un catalizzatore con la presenza di fasi semi-bulk e bulk del BaCO₃. La superficie e la fase semi-bulk sono amorfe, mentre il bulk è cristallino [51].

3.2.3 METALLI ALCALINI E ALCALINO-TERROSI

Oltre al sistema modello più comunemente utilizzato per lo studio della catalisi NSR (Pt/Ba/Al₂O₃) sono stati studiati anche catalizzatori con una formulazione differente, che potessero aumentare la capacità di accumulo e/o la resistenza alla disattivazione (Tab. 3.2). I primi ad evidenziare la possibilità di utilizzare altri metalli alcalini sono stati gli stessi ricercatori che hanno brevettato il sistema NSR [5-7,86].

FORMULAZIONE	BIBLIOGRAFIA	NOTE
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	5-10, 13, 14, 26-28, 30, 32, 42, 44-50, 52-56,	
Pt/Ba/SiO ₂	57	
Pt/Rh/Ba/Al ₂ O ₃	20, 26, 41, 56, 58-60	
Pt/Ba/X/Al ₂ O ₃	61, 62	X = Fe [61]; X = Fe, Co, Ni, Cu [62]
Pt/Rh/Ba/X/Al ₂ O ₃	63	X = Na, K, Cs
Pt/Ce-ZrO ₂ /Ba/Al ₂ O ₃	30, 64	
Pt/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	65, 66	
Pt/X/Al ₂ O ₃	18, 55, 57, 67-71	X = Sr, Ca, Li, Na, K, Mg, Ce, Cu
Pt/X/Zeolite	72	X = Ba, Na, Cs, Li
Pd/Ba/Al ₂ O ₃	14	
Ba/Al ₂ O ₄ , Ba/SnO ₃ , Ba/TiO ₂	20, 21, 26, 31, 33, 42, 73	
Pd/MgAlO _x	74	
Pt/Mg(Al)O _x	22, 75-77	Ossidi Misti Mg-Al
Catalizzatori Commerciali	22, 27, 78-85	

Tab. 3.2 Formulazione di catalizzatori per NSR e riferimenti bibliografici.

Altri hanno collegato la capacità di accumulo con la basicità e l'elettronegatività del metallo alcalino o alcalino terroso (Fig. 3.13a) [27,87,88].

Oltre alla a questo anche la costante dell'equilibrio:



ha dimostrato il legame tra basicità del metallo assorbente e le prestazioni di assorbimento [18,22,87,88] e come ha mostrato Kobayashi et al. [18], le prestazioni dei singoli metalli assorbenti a 300°C diminuiscono nel seguente ordine: $K > Ba > Sr \geq Na > Ca > Li \geq Mg$ (Fig. 3.13b).

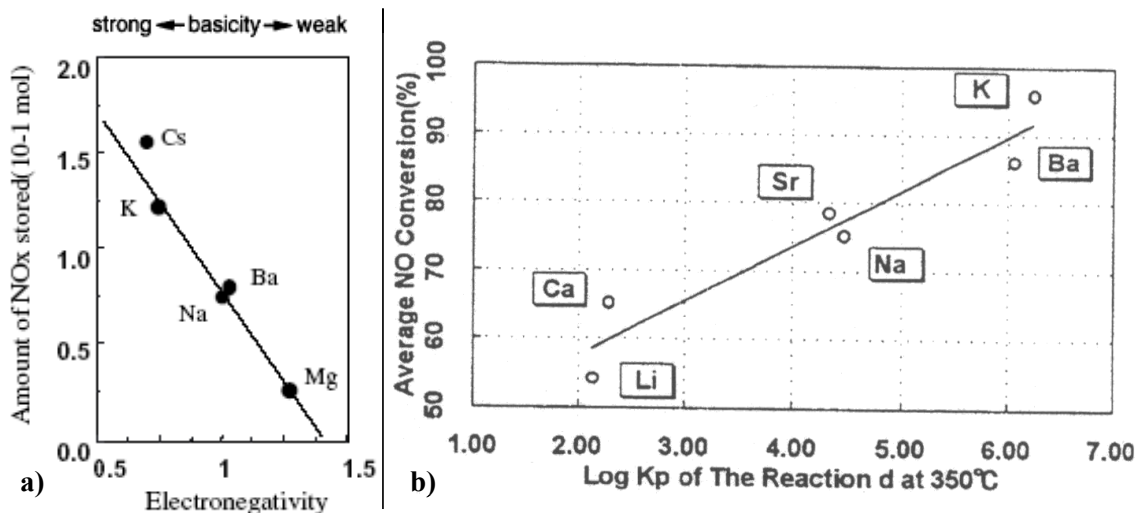


Fig. 3.13 a) *Quantità di NO_x accumulato (T=300°C) per metalli alcalini e alcalino terrosi, per catalizzatori Pt/X/Al₂O₃ (X = Mg, Ba, Sr, Na, K, Cs) [88], b)* *correlazione tra costante di equilibrio e conversione media di NO a 300°C [18].*

Anche Hepburn et al. [87] hanno studiato tramite esperimenti e modellazioni matematiche il comportamento dei metalli alcalini e alcalino terrosi. In figura 3.14a viene riportata l'efficienza di assorbimento di NO_x individuata tramite analisi sperimentale, in funzione della temperatura per catalizzatori contenenti differenti metalli alcalini e metalli alcalino terrosi. Lo stesso andamento è stato determinato tramite calcoli teorici basati su reazioni modello ed equilibri termodinamici (Fig. 3.14b).

In entrambi i casi l'efficienza di assorbimento di NO_x per i vari metalli mostra intervalli di applicabilità caratteristici che dipendono dalla temperatura e dalla stabilità termodinamica del nitrato che vanno a formare.

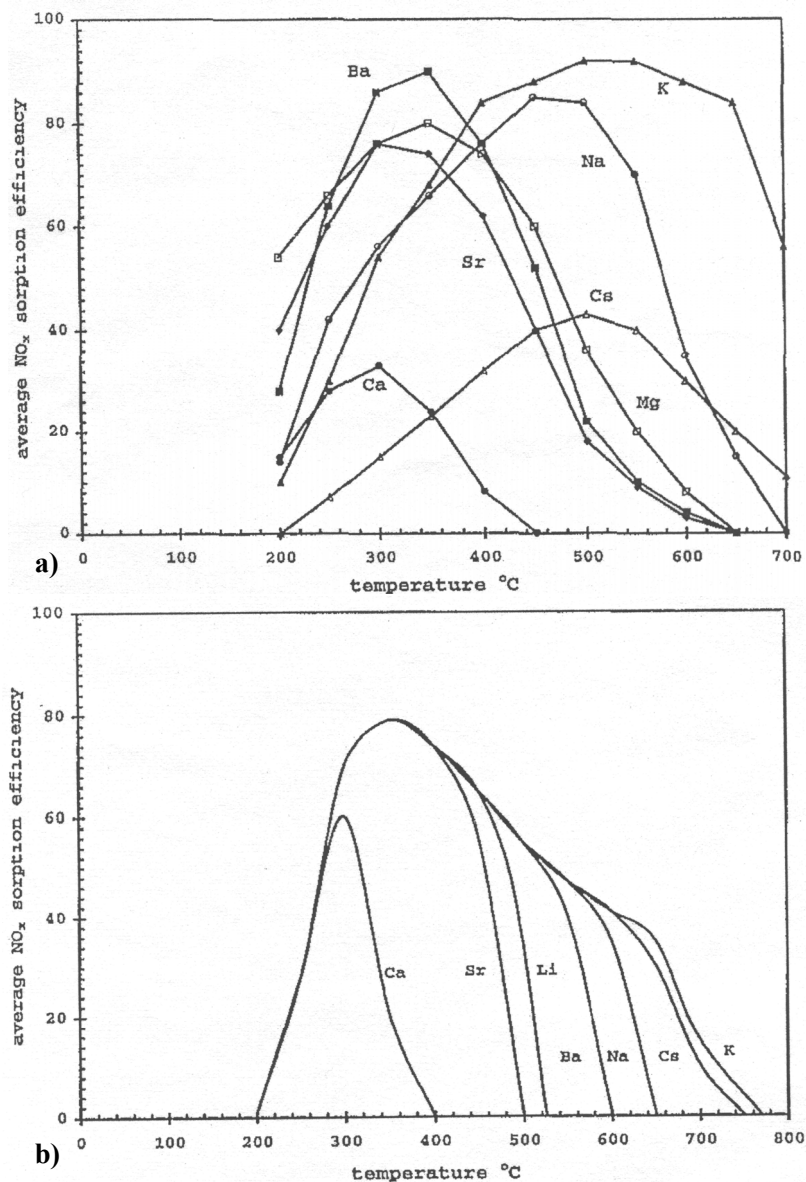


Fig. 3.14 *a)* Efficienza di assorbimento di NO_x in funzione della temperatura per differenti metalli alcalini e alcalino terrosi; *b)* Calcoli teorici sull'efficienza nell'assorbimento di NO_x in funzione della temperatura.

Anche per Takeuchi et al. [88] e di Gill et al. [89] l'utilizzo dei metalli alcalini può portare ad un aumento delle capacità di accumulo. I loro studi di hanno infatti indicato che la conversione di NO_x per il catalizzatore a base di K aumenta quando si superano i 350 $^\circ\text{C}$, mentre il campione contenete Ba rimaneva migliore tra 300 e 350 $^\circ\text{C}$ (Fig. 3.15). Esaminando però anche la conversione degli idrocarburi (HC) Takeuchi ha evidenziato come anch'essa variasse in funzione della basicità, ma in maniera inversamente proporzionale, dimostrando come i

metalli troppo alcalini non potessero essere impiegati efficacemente in questi sistemi catalitici.

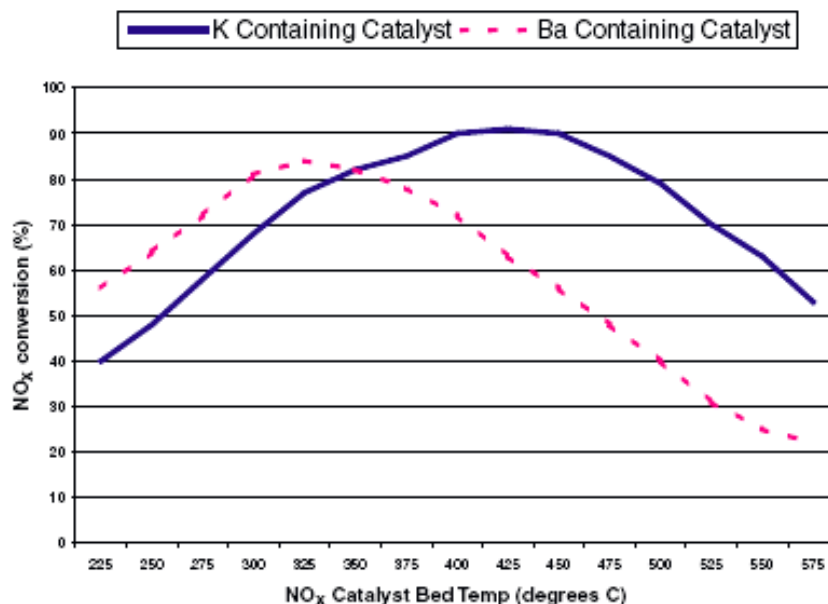


Fig. 3.15 Conversione di NO_x in funzione della temperatura per sistemi contenenti K o Ba [88].

L'attività dei catalizzatori contenenti K o Ba contrasta con la stabilità termica dei rispettivi nitrati: il KNO_3 si decompone a 400°C , mentre il $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a 590°C [90]. La differenza tra le temperature di decomposizione dei nitrati e quella di massima attività catalitica è dovuta al fatto che nei nitrati è assente il metallo nobile, presente invece nei catalizzatori, che ne favorisce la decomposizione a temperature più basse. Un altro importante fattore può essere identificato nella maggiore mobilità dei nitriti/nitrati che per il metallo con la minore temperatura di decomposizione (come nel caso del K) si traduce in una maggiore facilità nel raggiungere siti più lontani dal Pt e quindi più stabili. Anche Han et al. [67] hanno studiato catalizzatori $\text{Pt}/\text{X}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) contenenti solo metalli alcalino terrosi in differenti condizioni di alimentazione, trovando che i metalli alcalino terrosi formano nitrati mono e bi-dentati. Sia il Ba sia lo Sr sembrano avere le stesse caratteristiche di accumulo e riduzione degli NO_x (Fig. 3.16a).

Dou et al. [63] sono stati tra i primi a studiare miscele di Ba con altri metalli alcalini (Li, Na, K) e alcalino terrosi (Cs) mostrando una serie di miglioramenti rispetto al campione contenente solo Ba:

- Maggiore assorbimento di NO_x in tutto l'intervallo di temperature investigato (Fig. 3.16b),
- Maggiore resistenza all'invecchiamento effettuato mantenendo il campione a 800°C per 50 ore (Fig. 3.16c),
- Maggiore resistenza alla disattivazione da SO_2 ,

Questi catalizzatori però mostrano una minore capacità di conversione degli idrocarburi, specie alle basse temperature, con un'inevitabile ripercussione nell'applicazione per la partenza a freddo.

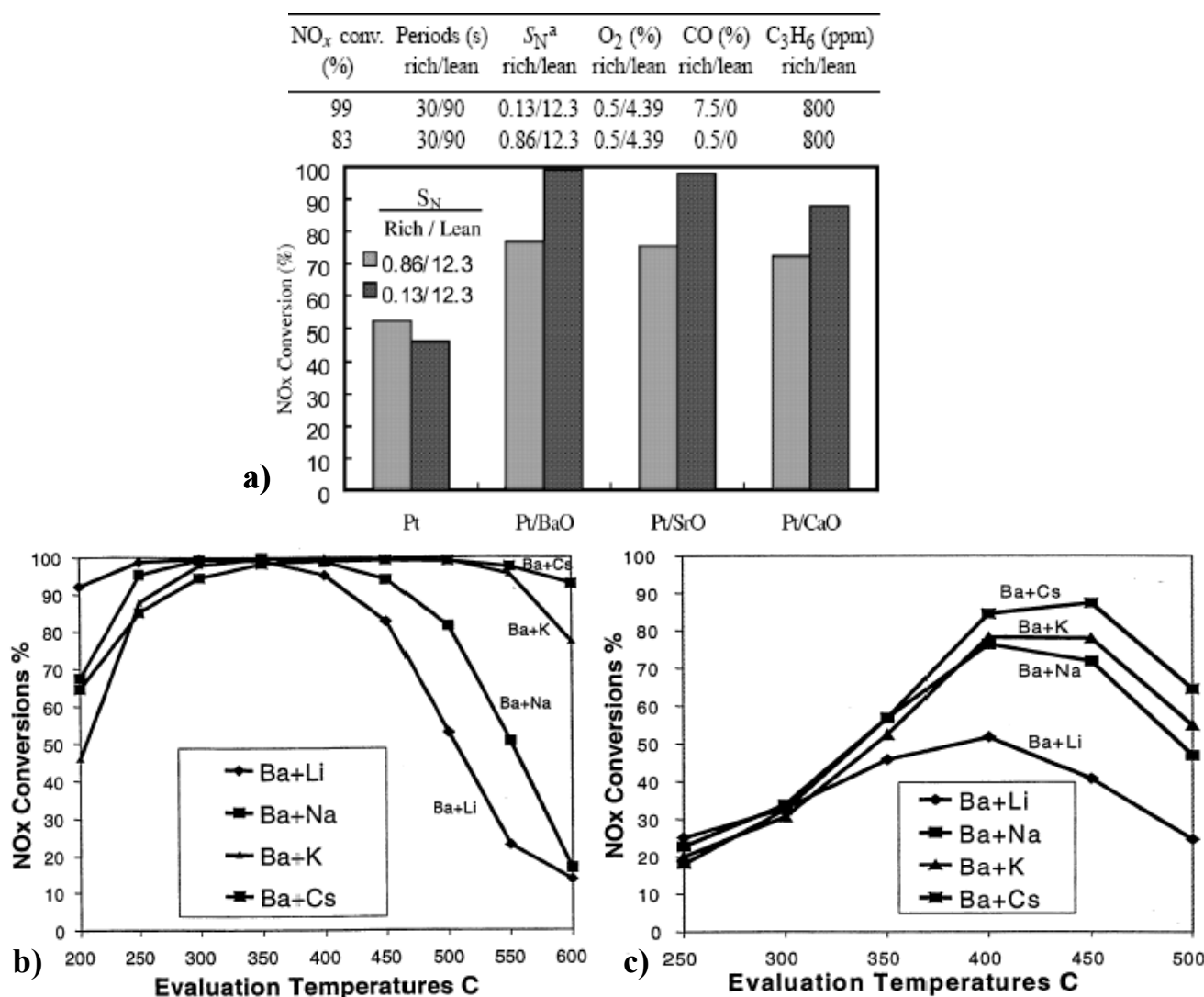
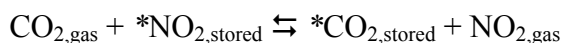


Fig. 3.16 a) Confronto per i catalizzatori $\text{Pt}/\text{X}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) [67]; Conversione di NO_x in funzione della temperatura per i catalizzatori contenenti $\text{Ba} +$ metalli alcalini ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) b) “freschi”, c) “invecchiati” (800°C per 50 ore) [63].

3.2.4 EFFETTO DELLA COMPOSIZIONE DEL GAS

Come già accennato in precedenza, la composizione del gas può influenzare il comportamento del catalizzatore. Numerosi autori hanno evidenziato come la presenza di CO₂ porti ad una diminuzione della capacità di accumulo e riduzione [29,47,80,91-96].

Tra i primi a studiare l'effetto della CO₂ furono Balcon et al. [80], che sottolinearono come in presenza di CO₂ gli NO_x assorbiti venivano desorbiti già a temperature vicine ai 350°C, mentre in assenza di CO₂ questo effetto era osservabile in maniera decisamente inferiore (Fig. 3.17). La reazione ipotizzata era:



(* = sito attivo)

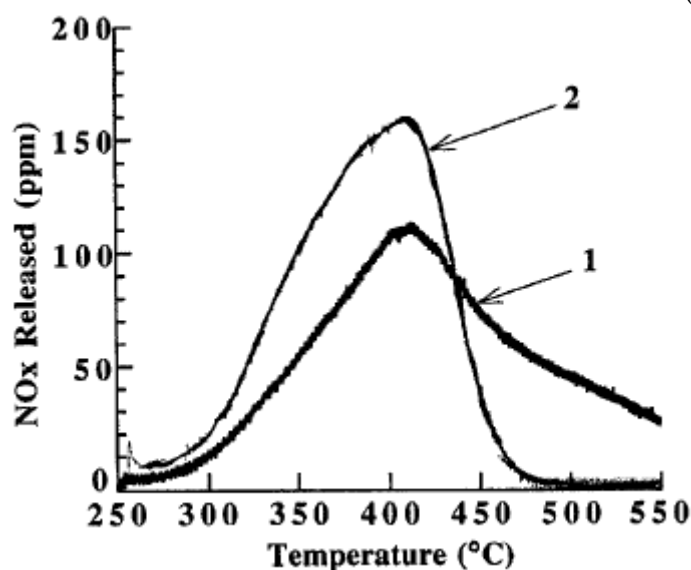


Fig. 3.17 Rilascio di NO_x (ppm) rispetto alla temperatura: curva 1 utilizzando un flusso di solo He, curva 2 utilizzando un flusso contenente il 10 % di CO₂ [80].

Successivamente anche Amberntsson et al. [92] trovarono analoghi risultati evidenziando come la CO₂ porti ad un più facile desorbimento di NO accumulato.

Altri studi hanno verificato l'effetto della CO₂ e dell'H₂O (separatamente o insieme) per il catalizzatore Pt/BaO/Al₂O₃/cordierite [93-94]. Gli effetti della CO₂ sono stati riscontrati sia nelle fasi di immagazzinamento che in quelle di riduzione, mentre l'effetto dell'H₂O risulta essere limitato alla fase di accumulo.

Per la precisione la CO_2 influenza l'assorbimento di NO a bassa $T < 300^\circ\text{C}$, mentre l' H_2O lo riduce per $T > 300^\circ\text{C}$ [93-94]. In figura 3.18 viene riportata la capacità di accumulo e l'efficienza nell'accumulo e nella riduzione per il campione Pt/BaO/ Al_2O_3 /cordierite a differenti temperature con e senza CO_2 e H_2O . Dalla figura si può osservare come la presenza contemporanea delle due sostanze provochi una diminuzione dell'attività del 30-35% in tutto l'intervallo di temperatura investigato.

Capacità del catalizzatore senza CO_2 e H_2O

Temperature ($^\circ\text{C}$)	Overall NO_x conversion (%)	Trapping efficiency (%)	Reduction efficiency (%)
175 ^a	72.6	80.2	90.4
200 ^a	85.7	91.0	94.2
225 ^a	91.9	95.6	96.1
250	81.7	85.1	96.0
278	85.4	88.9	96.1
303	87.2	91.6	95.3
330	86.1	92.9	92.7
360	81.2	92.3	88.0
390	73.3	89.5	81.9
420	62.5	83.9	74.6

Capacità del catalizzatore con CO_2 e H_2O (8%)

Temperature ($^\circ\text{C}$)	Overall NO_x conversion (%)	Trapping efficiency (%)	Reduction efficiency (%)
175 ^a	46.5	54.5	85.3
200 ^a	62.9	69.6	90.4
225 ^a	72.9	77.9	93.6
250	58.6	63.0	93.1
278	61.2	66.3	92.4
303	59.9	66.2	90.4
330	57.0	65.3	87.3
360	50.8	61.9	82.1
390	40.9	55.5	73.8
420	30.2	47.2	64.0

Fig. 3.18 Capacità di accumulo e l'efficienza nell'accumulo e nella riduzione per il campione Pt/BaO/ Al_2O_3 /cordierite a differenti temperature senza e con H_2O e CO_2 [93].

Più in dettaglio Scholz et al. [96] hanno descritto l'effetto della CO_2 e di H_2O nell'immagazzinamento e nella riduzione di NO_x per un catalizzatore Pt-

Ba/ γ -Al₂O₃ (1 % Pt e 30 % Ba). I risultati sperimentali rivelano che in presenza di CO₂ e di H₂O, l'immagazzinamento di NO_x avviene soltanto su BaCO₃, perché BaO e Ba(OH)₂ non sono presenti. Inoltre, l'H₂O sembra inibire l'ossidazione di NO (solo una bassa formazione di NO₂ viene osservata) e soltanto il 16% del bario totale è utilizzato nell'immagazzinamento. Mentre in presenza di CO₂, NO viene ossidato ad NO₂ e solo il 30% del bario totale viene utilizzato nell'immagazzinamento (Fig. 3.19).

Solo in assenza di CO₂ e di H₂O sia la superficie che il bulk del Ba vengono utilizzati completamente perché si vengono a formare nuovamente le specie BaO e, soprattutto, Ba(OH)₂, che sono quelle più attive nell'accumulo di NO.

Scholz et al. hanno anche evidenziato come la fase di riduzione possa cambiare in presenza di CO₂ e di H₂O, evidenziando una minore selettività in N₂ che passa da 82 a 47%.

a)	Cycle no.			
	1	5	10	25
Lean				
Stored NO _x (μmol/g cat)	828	567	562	564
Released H ₂ O (μmol/g cat)	196	216	218	219
Rich				
Moles NO _x released and reduced (μmol/g cat)	824	564	568	565
Reduction efficiency (%)	79	83	83	83
b)	Cycle no.			
	1	5	10	25
Lean				
Stored NO _x (μmol/g cat)	474	392	398	391
Rich				
Moles NO _x released and reduced (μmol/g cat)	480	389	399	394
Reduction efficiency (%)	93	95	95	95

Fig. 3.19 Immagazzinamento di NO per il catalizzatore 1Pt30Ba/ γ -Al₂O₃ in differenti condizioni a T=300°C: **a)** Fase magra 30 min.: 0.2 NO %, 4 % O₂, 10% CO₂ e 1 % Ar in He; Fase Ricca 120 min.: 0.8 % H₂, 10% CO₂ e 1 % Ar in He; **b)** Fase magra: 0.2 NO %, 4 % O₂, 10% CO₂, 10 % H₂O e 1 % Ar in He ; Fase Ricca 120 min.: 0.8 % H₂, 10% CO₂, 10 % H₂O e 1 % Ar in He;

3.2.5 AGENTE RIDUCENTE

La fase finale del ciclo NSR è la riduzione degli NO_x accumulati ed in questo passaggio il catalizzatore deve riuscire a convertire grandi quantità di nitrati/nitriti accumulati il più rapidamente possibile, mantenendo un'elevata selettività ad N_2 . Inizialmente la ricerca si è concentrata sull'individuazione del miglior agente riducente solitamente C_3H_6 , C_3H_8 , CO o H_2 .

Abdulhamid et al. [97] furono tra i primi a esaminare l'influenza di C_3H_6 , C_3H_8 , CO o H_2 su un catalizzatore $\text{Pt-Ba}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ a differenti temperature (150, 250 e 350°C); riportando l'influenza sui cicli NSR e sui prodotti della riduzione.

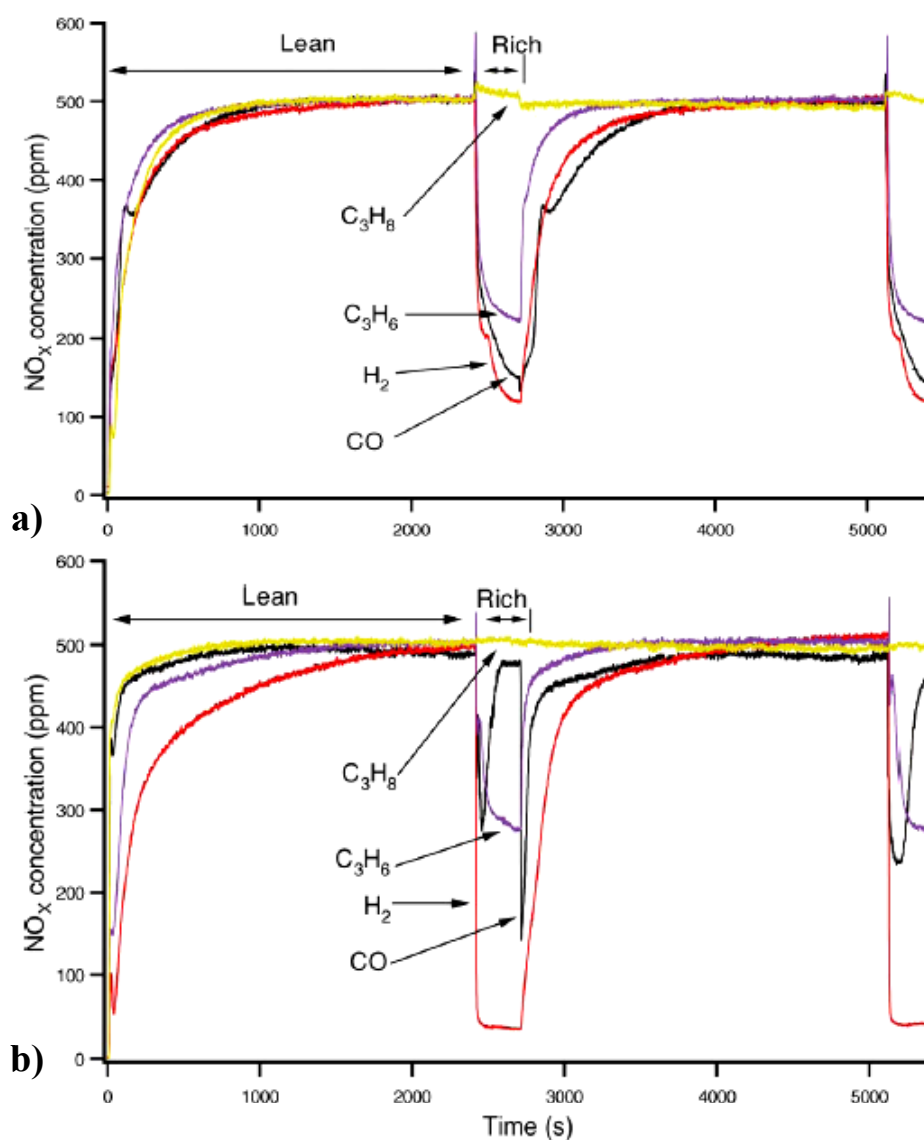


Fig. 3.20 Concentrazione NO_x nelle fasi magre e ricche per il catalizzatore $\text{Pt/Ba}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ usando CO , H_2 , C_3H_6 o C_3H_8 come riducenti: **a)** 350°C, **b)** 250°C [97].

A bassa temperatura (250°C) (Fig. 3.20b) C_3H_6 e H_2 mostrano capacità riducenti superiori al CO. Aumentando la temperatura a 350°C (Fig. 3.20a) anche C_3H_6 insieme a H_2 e CO mostra un'elevata capacità di riduzione. Il C_3H_8 , invece non mostra alcuna attività in tutto l'intervallo di temperature investigato. Gli autori hanno sottolineato come nonostante l' H_2 fosse il miglior agente riducente, questo può formare NH_3 nel momento in cui la durata della fase riducente si prolunghi in modo eccessivo.

Yamazaki et al. [98] hanno studiato sia CO che C_3H_6 ed anche in questo caso hanno trovato che il monossido di carbonio risulta essere un agente riducente migliore rispetto al propilene. Il catalizzatore una volta invecchiato però tende ad avvelenarsi con il CO che forma legami stabili con il metallo nobile, per questo Yamazaki et al. hanno migliorato sia la resistenza all'invecchiamento sia l'auto avvelenamento da CO aggiungendo Fe_2O_3 al catalizzatore Pt-Ba/(Al_2O_3 - CeO_2), (Pt, BaO e CeO_2 rispettivamente del 0.83, 19.1, e 20.4 % in peso).

Salasc et al. [14] e Macleod et al. [99] cercando di stabilire quale metallo nobile tra Pt e Pd fosse quello più adatto alla catalisi NSR hanno scoperto che il propilene formava dei composti carboniosi e CO, che lentamente provocano un "auto avvelenamento" del catalizzatore.

Altri autori hanno investigato la capacità riducente di CO, C_3H_6 e H_2 [100] trovando che la riduzione più efficiente degli NO_x avviene utilizzando H_2 . Il CO e il C_3H_6 hanno mostrato una riduzione modesta specialmente a basse temperature $T < 100^\circ C$, in figura 3.21 viene riportato la percentuale di NO_x ridotto (in relazione a quello accumulato) in funzione della temperatura per CO e H_2 .

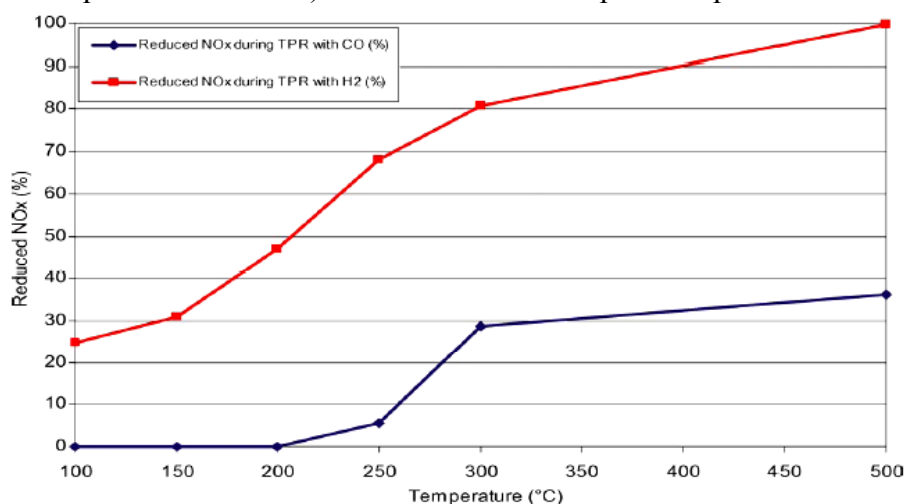


Fig. 3.21 Riduzione di NO_x (% rispetto a NO assorbito) con CO e H_2 [100].

3.2.6 PRODOTTI DELLA RIDUZIONE

Dopo aver analizzato approfonditamente la fase di accumulo più recentemente l'attenzione si è spostata sui prodotti della riduzione, con risultati inaspettati.

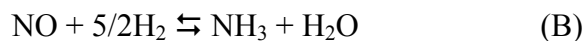
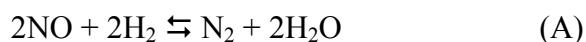
Come visto in precedenza gran parte degli studi sull'agente riducente hanno dimostrato che l'H₂ risulta quello più efficace, mentre i prodotti ottenuti avrebbero dovuto essere solo N₂ e H₂O. Per quanto riguarda la fuoriuscita dell'H₂O numerosi autori sottolineano che questa non viene desorbita immediatamente, ma più tardi, perché viene parzialmente assorbita sulla superficie del catalizzatore.

Inizialmente, alcuni autori [50,97,101,102], hanno riportato che oltre alla formazione di N₂, si veniva osservata anche quella di NH₃, ma questo aspetto non era esaminato con la stessa accuratezza con la quale veniva studiata la fase di accumulo. In ogni caso veniva sottolineato il fatto che all'aumentare del tempo della fase riducente si osservava un aumento della quantità di NH₃.

Cant et al. [103] hanno invece ipotizzato una serie di reazioni tra CO e H₂ utilizzati nella fase di riduzione con i nitrati accumulati con formazione di isocianati (HNCO) oltre che dell'NH₃.

Tonkyn et al. [104] hanno effettuato delle prove con un catalizzatore contenente Pt/Pd/Rh (in rapporto atomico: 9:3:1) supportato su γ -Al₂O₃ e contenente il 20 % di BaO. Gli autori hanno mantenuto fissa la fase di accumulo (67 secondi, 4 % O₂ e 280 ppm NO), mentre hanno variato la durata della fase riducente (da 2 a 20 secondi 1.3% H₂ e 280 ppm NO) (Fig. 3.22).

Le reazioni ipotizzate durante la fase riducente erano le seguenti:



La reazione (A) richiede *due* molecole di NO, mentre la reazione (B) solamente *una* e una quantità più elevata di H₂. I risultati delle prove hanno dimostrato che la formazione di ammoniaca è più probabile verso la fine della fase riducente perché la superficie del catalizzatore è povera di NO, mentre è più elevata la quantità di H₂. Gli stessi ricercatori hanno osservato anche la formazione di acqua, in prossimità dei cambiamenti da fase ossidante a quella riducente, spiegabile come reazione tra l'ossigeno e l'idrogeno alimentati. Gli autori sottolineano come non sia facile trovare un perfetto rapporto tra fase ricca e

magra perché le reazioni di riduzione possono cambiare in base alla temperatura e in presenza di H_2O e/o CO_2 . Concludendo la comparsa di ammoniaca può essere un indice che la riduzione dei nitrati accumulati è arrivata al termine e che il tempo ottimale per la riduzione è stato raggiunto o superato.

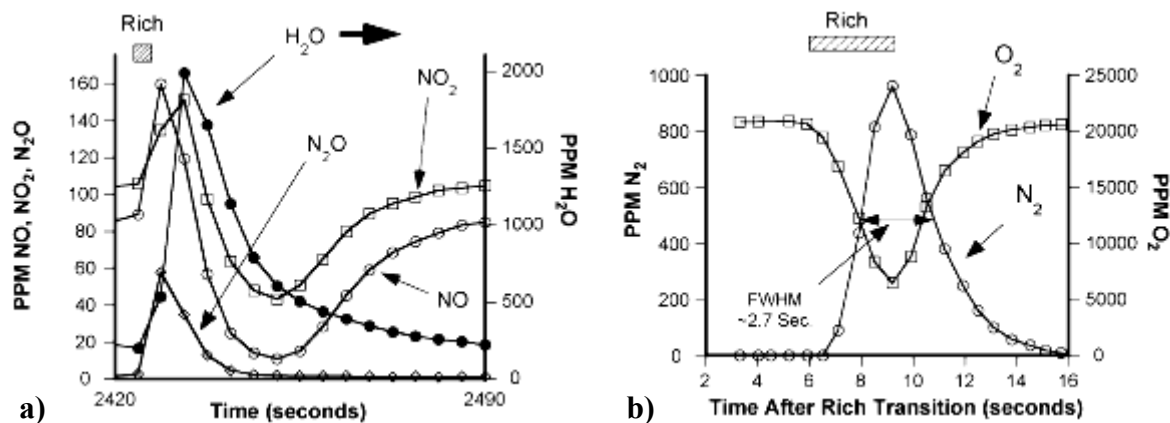
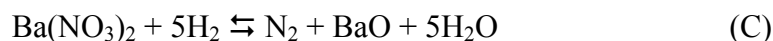


Fig. 3.22 Prodotti della riduzione determinati con FT-IR (a) o GC (b) per cicli fase magra/ricca di 67/50 secondi per il catalizzatore $\text{Pt-Pd-Rh-20BaO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ a 255°C [104].

Forzatti et al. [40,105] utilizzando $\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt-BaO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, articoli propongono un meccanismo di riduzione analogo al precedente anche se più preciso:



Dai loro risultati emerge che la formazione di ammoniaca è più probabile sui siti $\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, piuttosto che in quelli dove BaO e Pt si trovano in intimo contatto, infatti il catalizzatore contenente solo Pt produce una maggiore quantità di NH_3 .

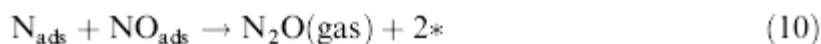
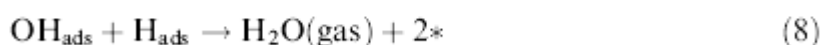
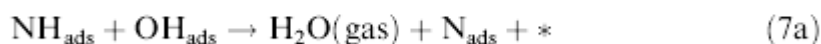
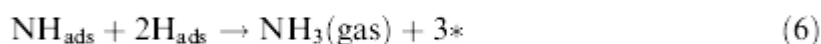
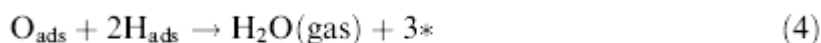
Nel e più recente articolo, Forzatti et al. propone 2 probabili meccanismi di riduzione:

- Attivazione di H_2 sul Pt e successiva migrazione sui nitriti che vengono quindi ridotti ad N_2 e H_2O ,
- Diffusione dei nitriti sul metallo nobile dove trovano H_2 attivato e conseguente riduzione ad N_2 e H_2O ,

In entrambe i casi l'aspetto di fondamentale importanza è la mobilità dei nitriti o dell' H_2 attivato, per questa ragione un'elevata vicinanza tra i siti di accumulo e

quelli redox risulta essere più che mai determinante per il tipo di prodotti che si possono ottenere.

G. Ertl, recentissimo nobel per la chimica 2007, et al [106] hanno verificato che il Ru, supportato su MgO, nonostante sia selettivo al 100% nella riduzione di NO ad N₂, è in grado di ridurre l'N₂ ad NH₃ secondo il seguente meccanismo:



Con * = vacanze nella superficie del catalizzatore (Ru/MgO) [106].

Come si può osservare le reazioni 7 e 7a portano alla formazione di N_{ads}, di cui si ottiene N₂ (reazione 9, ma che in presenza di un eccesso di H₂ porta alla formazione di NH₃ (reazione 6)).

Cumaranatunge et al. [107] hanno proposto che la formazione di NH₃ avvenga non appena l'idrogeno arriva sulla superficie del catalizzatore, ma che questa ammoniaca reagisca con i nitrati accumulati o con NO presente nell'alimentazione formando N₂, come avviene nella catalisi SCR. Nel momento in cui la superficie del catalizzatore è libera da nitrati e la concentrazione di H₂ cresce la fuoriuscita di NH₃ è inevitabile. Infatti si ipotizza un fronte di rigenerazione in cui H₂ e NH₃ avanzano rigenerando il catalizzatore, ma man mano che ci si avvicina all'uscita del catalizzatore sia il riducente che i sotto prodotti aumentano (NH₃ e N₂O). La figura 3.23 illustra lo schema proposto per il monolite (Pt/BaO/Al₂O₃), ma che può essere applicato anche ai catalizzatori in forma di pellets. Con questo schema il meccanismo di diffusione superficiale proposto da altri ricercatori [40,105] avrebbe un ruolo decisamente più marginale.

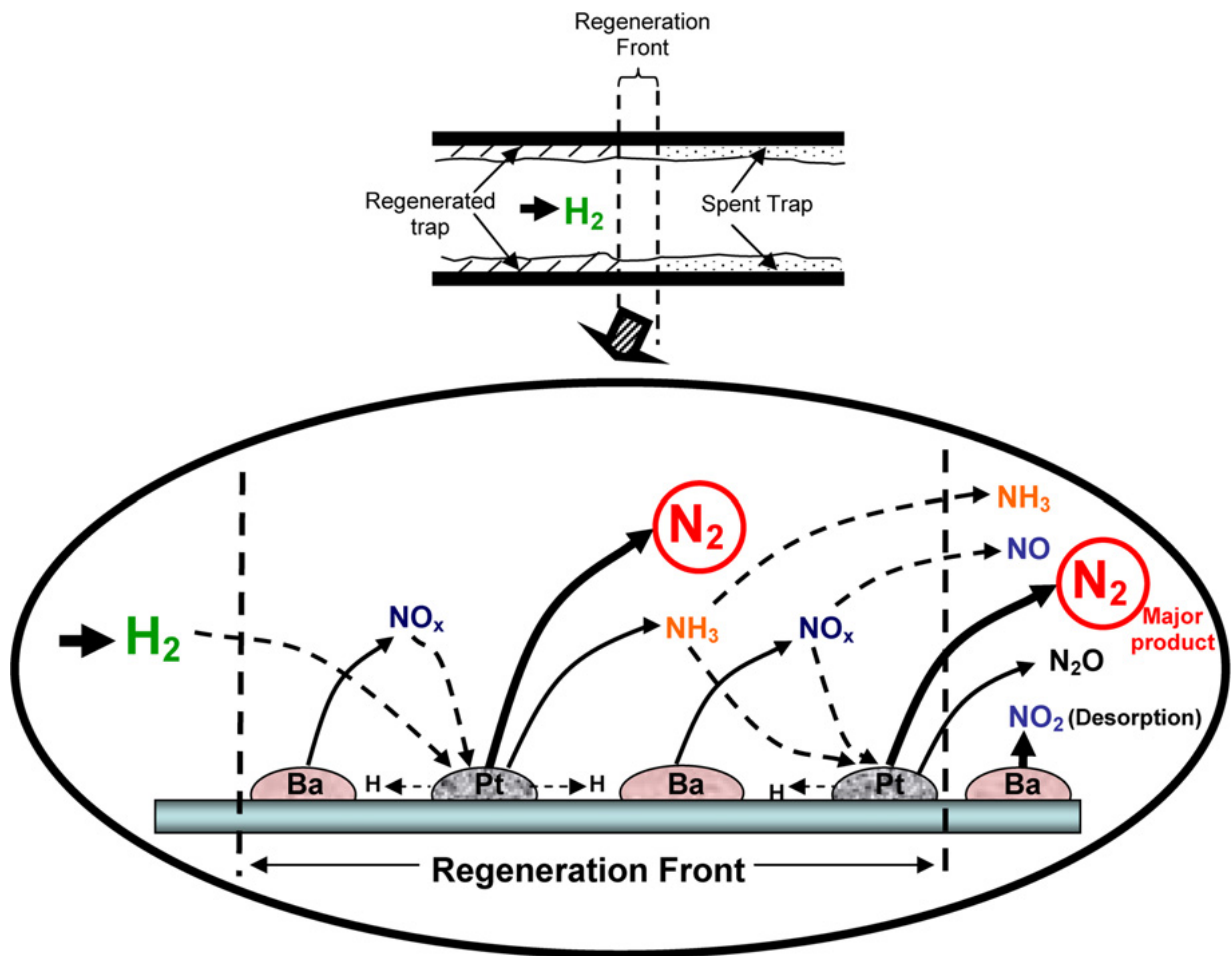


Fig. 3.23 Schema del meccanismo di riduzione per il monolite Pt/BaO/Al₂O₃ rigenerato con H₂. La figura inferiore illustra il fronte di reazione [107].

Lindholm et al. [108] hanno invece analizzato sia l'accumulo che la riduzione di NO con concentrazioni di H₂ variabili (2000, 8000, 16000 ppm) in presenza di altri gas come CO₂ e H₂O. Essi riportano che con concentrazioni più basse di H₂ la formazione di NH₃ si sposta a tempi di riduzione più lunghi e che questo effetto rimane anche se viene aumentata la temperatura (Fig. 2.24). Anche in questo caso sul catalizzatore avverrebbe la reazione SCR tra l'NH₃ formata i nitrati accumulati (con rigenerazione del catalizzatore) e l'NO inviato/accumulato e quando la quantità di nitrati diminuisce l'NH₃ fuoriesce dal catalizzatore. A temperature più basse però si raggiungono concentrazioni massime di NH₃ più elevate, sia perché la quantità di nitrati assorbiti è minore sia perché a basse temperature anche il Pt è meno selettivo.

Lindholm e i suoi collaboratori evidenziano anche la formazione di N_2O che può essere ottenuta da due meccanismi differenti:

- Decomposizione di specie dimere $(NO)_2$ su vacanze del Pt,
- NO_{ads} che reagisce (per $T < 300^\circ C$) con N_2 adsorbito su Pt formando N_2O ,

Per entrambi i meccanismi le concentrazioni elevate di H_2 portano alla formazione di N_2O sia perché si vengono a creare delle vacanze nel Pt (che viene pulito più rapidamente) sia per una riduzione incompleta, specie a bassa temperatura.

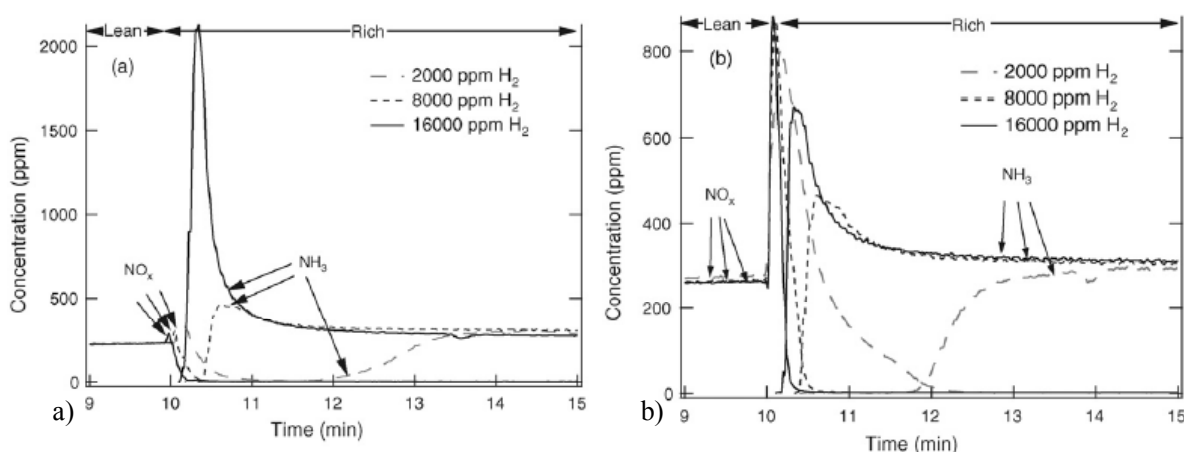


Fig. 3.24 Misure di NO_x e NH_3 a differenti temperature a) $200^\circ C$ e b) $400^\circ C$. (10 minuti di fase magra: 300 pmm NO e 8% O_2 ; 5 minuti di fase ricca 300 pmm NO e differenti concentrazioni H_2) [108].

Infine è stato confermato che l'effetto negativo nella fase di accumulo è dato più dalla presenza di CO_2 che dall' H_2O , specie a bassa temperatura ($T < 300^\circ C$). Mentre per la fase riducente, Lindholm et al., indicano che CO_2 influenza la formazione di NH_3 (specie per $T < 300^\circ C$).

Recentemente Nova et al. [109] hanno ribadito che l'attivazione di H_2 sul Pt e la sua successiva migrazione sui nitrati/nitriti è il meccanismo che determina i prodotti in uscita. Risulta quindi importante che i nitrati/nitriti si trovino nei pressi del metallo nobile. In ogni caso la quantità di NH_3 che si forma dipende dalla quantità di nitrati accumulati, dalla concentrazione del riducente e dalla temperatura.

Anche Lasage et al. [110], utilizzando catalizzatori contenenti Pt-Rh BaO/Al₂O₃ con una fase riducente contenente 500 ppm NO, 10% O₂, (0 o 10% CO₂), 2% H₂O ed una fase ricca priva di NO (2% CO, 0.7% H₂, (0 o 10% CO₂), 2% H₂O e tracce di O₂) hanno riportato la formazione di NH₃.

La quantità di ammoniaca è inferiore a quella determinate in precedenza (Fig.3.25 a e b) perché NO non viene inviato durante la fase riducente e quindi l'NH₃ e i prodotti isocianati (—N=C=O) si formano per reazione con i nitrati accumulati sulla superficie del catalizzatore CO, H₂ e H₂O (tramite la water gas shift). Gli autori sottolineano come la formazione di N₂ (reazione tra nitrati/nitriti e H₂) sia più rapida rispetto alla formazione di CO₂ (reazione tra nitrati/nitriti e CO).

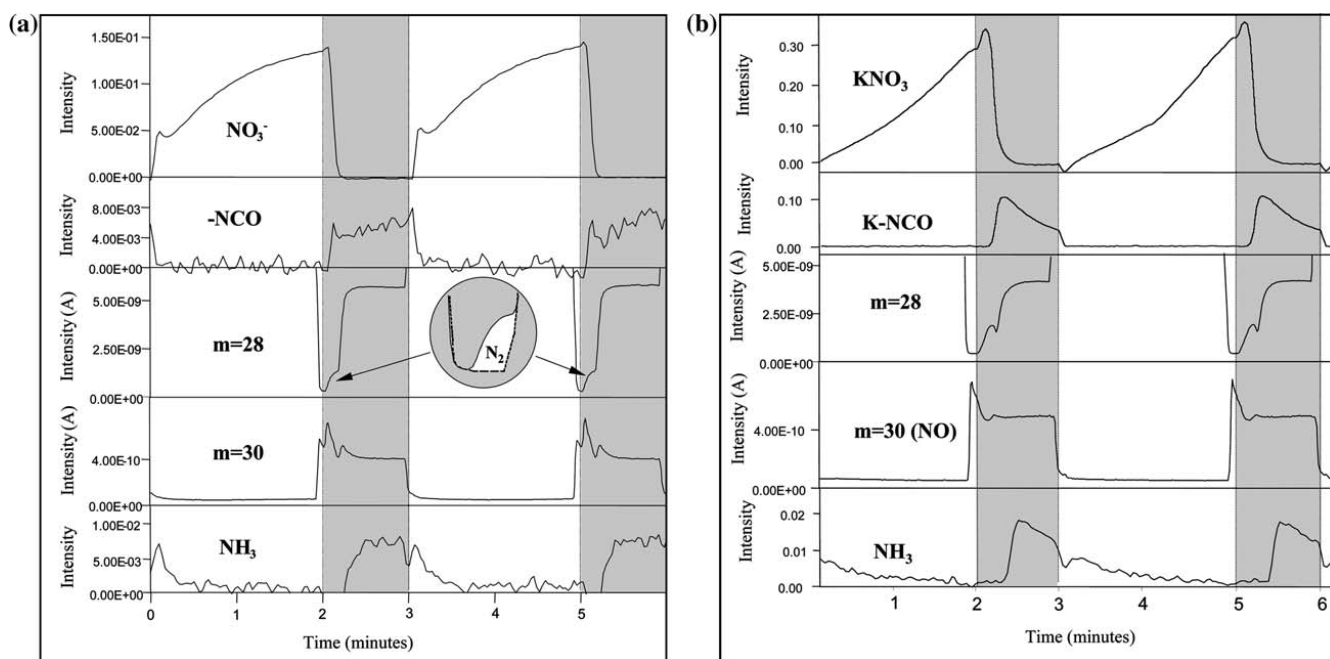


Fig. 3.25 Evoluzione delle principali specie rispetto al momento in cui i campioni sono esposti alla fase magra e ricca (sfondo grigio); $T = 400^{\circ}\text{C}$. Con dettaglio sulla formazione di N₂ [110].

3.2.7 DISATTIVAZIONE DA SO_2

Combustibile ed olio lubrificante sono le due principali fonti dello zolfo presente nel gas di scarico. Dal 2005 la quantità massima di zolfo presente nel carburante è di 50 ppm sia negli U.S.A. che in Europa, e nella Unione Europea passerà a 10 ppm nel 2010. Gli oli lubrificanti in genere hanno elevate concentrazioni di zolfo, da 2000 a 8000 ppm. Questi non partecipano direttamente nella combustione, ma parte di questi olii possono contribuire alla formazione di SO_x .

I catalizzatori tipo “Toyota” sono molto sensibili alla presenza di composti solforati nei gas di scarico. Sono state identificate due vie di disattivazione da SO_2 :

1. Interazione con gli elementi di accumulo del catalizzatore che porta in condizioni ossidanti, alla formazione di solfati superficiali stabili (Fig. 3.26), che diminuiscono la capacità di accumulo degli NO_x [48,56,111].
2. Inibizione dei metalli nobili, che impedisce la riduzione degli NO_x e l'ossidazione degli idrocarburi [7], probabilmente per la formazione, in condizioni riducenti, di PtS che provoca lo spostamento della riducibilità del Pt da parte di H_2 a temperature più elevate [44,54,79,112].

La via che però è stata studiata maggiormente è la disattivazione degli elementi di accumulo; infatti i solfati sono termicamente molto più stabili dei nitrati e non vengono convertiti (o lo sono solo in minima parte) durante il ciclo di rigenerazione del catalizzatore [56,113,114]; pertanto essi si depositano durante l'attività sul catalizzatore, riducendone di conseguenza la capacità di accumulo di NO_x (Fig.3.27) [114].

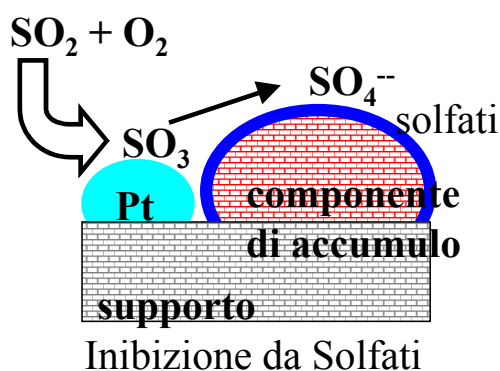


Fig. 3.26 Schema della sequenza di accumulo degli SO_x [115].

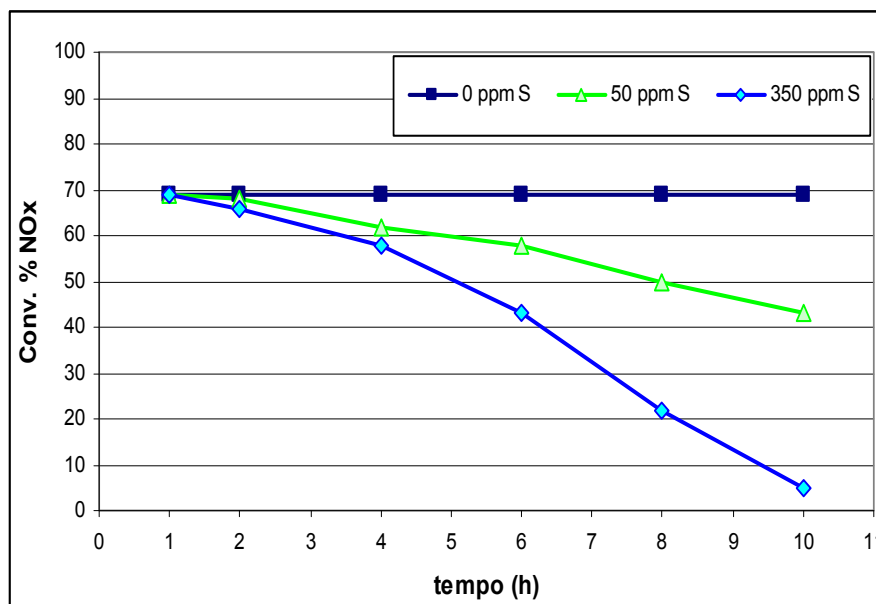


Fig. 3.27 Influenza del contenuto di S nella conversione degli NO_x [114].

Varie tecniche di caratterizzazione superficiale [54,64], e calcoli termodinamici [64] dimostrano che la formazione di solfato avviene con perdita di specie carbonato, anche in presenza di grandi quantità di CO_2 .

Il processo di disattivazione promosso da SO_2 in presenza di O_2 , mostra come il grado di disattivazione dipenda sia dal tempo di esposizione che dalla concentrazione di SO_2 che viene adsorbita irreversibilmente [56,116].

Matsumoto et al. [81] hanno studiato la disattivazione promossa da SO_2 su catalizzatori a base di Pt, Rh, BaO, supportati su Al_2O_3 . I test sono stati eseguiti con un motore di prova la cui composizione della miscela di gas in uscita è riportata in tabella 3.3.

A/F	NO (ppm)	O_2 (%)	C_3H_6 (%)	CO (%)	H_2O (%)	CO_2 (%)
12	100	0.59	0.67	0.59	3	10
22	800	4.0	0.24	0.007	3	10

Tab 3.3 composizione dei gas per la reazione di NSR [81].

Le condizioni di esercizio erano alternate ogni 120 secondi, passando da una miscela ricca ($\text{A/F} = 12$) ad una magra ($\text{A/F} = 22$) simulando un percorso urbano

per 50 h. La portata complessiva dei gas era di 50 L/min in N₂, ai quali veniva aggiunto un flusso di SO₂ (200 ppm) quando la temperatura raggiungeva i 600-700°C. Alla fine della prova i composti solforati assorbiti sull'elemento di accumulo erano fatti desorbire ed analizzati con uno spettrometro di massa (Tabella 3.4).

L'analisi termogravimetrica, in atmosfera riducente (H₂/He=25:75 v/v) (Fig. 3.28) ha evidenziato tre perdite di peso a differenti temperature (27, 600 e 700°C). L'analisi termogravimetrica in flusso riducente era abbinata all'analisi I.R. che ha permesso di attribuire le perdite ponderali osservate:

- il primo gradino era attribuibile alla perdita di H₂O.
- il secondo, a 600°C, era dovuto all'eliminazione dei solfuri adsorbiti sull'Al₂O₃.
- il terzo, a 700°C, era collegato al desorbimento di SO₂ dovuto alla decomposizione dei solfati di bario.

Specie accumulata su Al ₂ O ₃	(μmol/g)
NO _x	8.4
SO _x	7.2

Tab. 3.4 *Quantità di NO_x accumulati e di SO_x depositati dopo il test di avvelenamento [81].*

Nello specifico l'analisi infrarossa (Fig. 3.29) ha confermato i risultati ottenuti dall'analisi termogravimetrica, suggerendo due possibili tipi di avvelenamento da SO₂:

1. La formazione dei solfati di alluminio era legata all'ossidazione di SO₂ da parte del metallo nobile; il solfato occludeva i pori del supporto riducendo la superficie di contatto.

La formazione di BaSO₄, era termicamente più stabile di quella dei nitrati e quindi i solfati erano più difficili da eliminare.

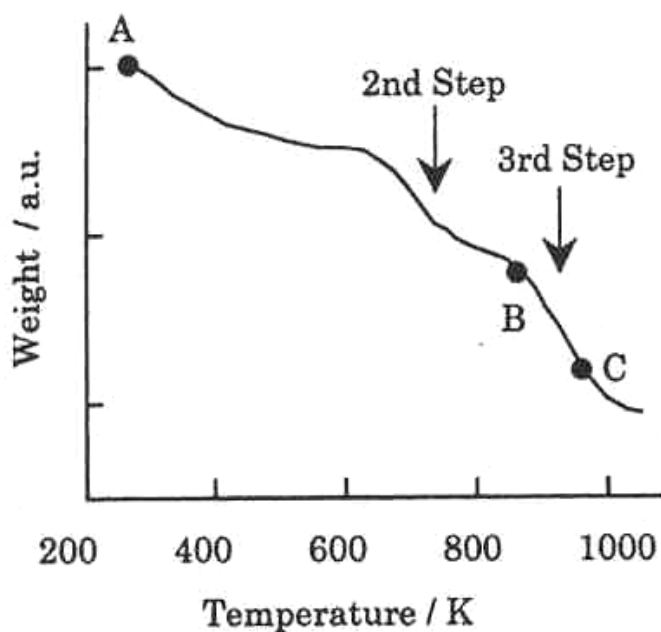


Fig. 3.28 Analisi TG di Pt-Ba/Al₂O₃ avvelenato con SO₂ (10 K/min; H₂ (25%) in He). Perdita di peso a: **A**) 300 K (27°C), **B**) 873 K (600°C), **C**) 973 K (700°C) [81].

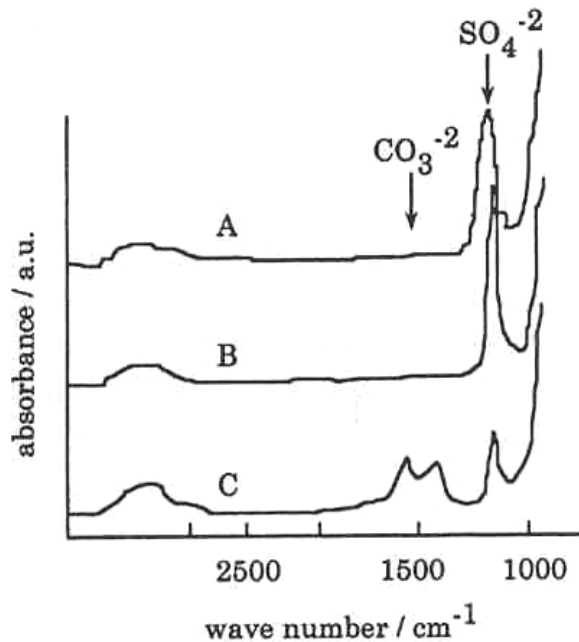


Fig. 3.29 Spettro IR di un catalizzatore avvelenato da SO₂ dopo analisi TG in atmosfera di H₂ (25%) in He. **A**) Pt-Ba/Al₂O₃ avvelenato. **B**) dopo il trattamento a 873K (600°C) del catalizzatore A, **C**) dopo il trattamento a 973K (700°C) [81].

Per migliorare la capacità di accumulo degli NO_x a scapito degli SO_x è stato studiato il drogaggio dell' Al_2O_3 con metalli alcalini e alcalino-terrosi. I risultati (Fig. 3.30), hanno evidenziato la capacità di Li, K e Mg di convertire gli NO_x e desorbire gli SO_x a temperature comprese fra 300 e 450°C, cioè 100-150°C in meno rispetto al Ba.

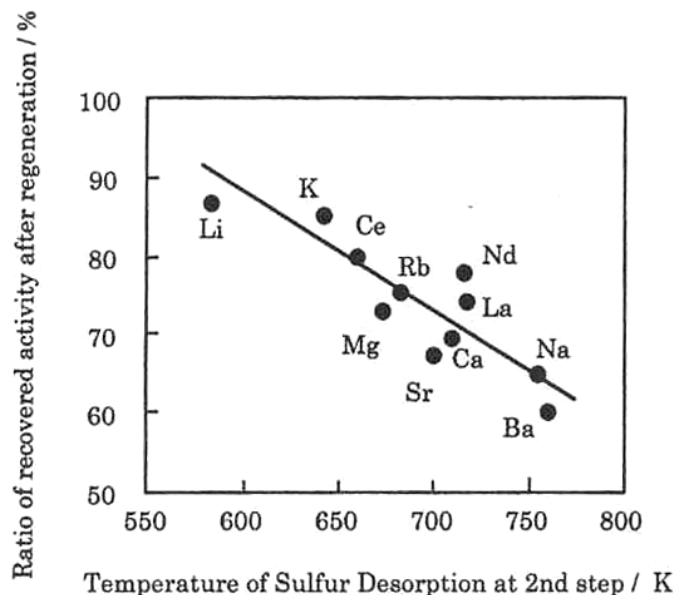
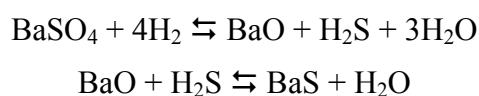


Fig. 3.30 Relazione fra la temperatura del secondo gradino dell'analisi TG e la percentuale di recupero dell'attività iniziale, dopo la rigenerazione del catalizzatore Pt-Rh-Ba-M/ Al_2O_3 (M: metalli alcalini o alcalino-terrosi) a 873K (600°C) in atmosfera riducente [81].

Più recentemente Poulston e Elbouazzaoui et al. [116,117], hanno dimostrato che un campione esposto a SO_2 forma solfati. Elbouazzaoui dimostra tramite l'utilizzo di TPR e analisi XRD che i solfati sono di tre tipi:

1. Solfati di alluminio (500°C),
2. Solfati di bario superficiali (650°C),
3. Solfati di bario di massa (750°C),

Entrambi gli autori evidenziano come l'utilizzo di H_2 porti alla decomposizione dei solfati, ma anche alla successiva formazione di solfuri tramite le seguenti reazioni:



Il solfuro è ancora più stabile e Elbouazzaoui dimostra come fino a 800°C non si decomponga, ma la presenza di CO₂ e H₂O interferendo nella reazione di formazione di BaS permette che la riduzione con H₂ possa avvenire a 650°C.

3.3 CATALIZZATORI NANOPARTICELLARI

Negli ultimi anni sono stati conseguiti risultati di grande rilevanza nella messa a punto di nuovi metodi di sintesi per la preparazione di nanoparticelle di metalli e/o ossidi ad elevata purezza sia in forma di polvere che di sospensioni colloidali stabili [118]. Tra i vari metodi studiati, l'idrolisi forzata ad alta temperatura in presenza di un solvente altobollente (polyol synthesis) permette un notevole controllo delle fasi di enucleazione ed accrescimento delle particelle. Si utilizza un polialcool, generalmente altobollente, in grado di dissolvere i sali inorganici precursori e di coordinarsi alle nanoparticelle di metallo in formazione.

Questo metodo è stato brevettato circa 20 anni fa da Fièvet [119] come una nuova via per preparare metalli con morfologia controllata. Il metodo consiste nel precipitare un solido scaldando sufficientemente i precursori in un alcool altobollente (dietilenglicole, DEG, o etilenglicole, EG). Questa metodologia è stata inizialmente applicata per le proprietà moderatamente riducenti del solvente, ma il glicole, adsorbito sulla superficie della particella è anche in grado di prevenirne l'accrescimento mediante effetti di repulsione elettronica e sterica, permettendo il controllo dimensionale dei grani in formazione. In generale i materiali ottenuti con questo metodo di sintesi mostrano un ottimale controllo della composizione, una distribuzione delle dimensioni delle particelle particolarmente ristretta ed un'elevata area superficiale.

3.3.1 PREPARAZIONE DI NANOPARTICELLE METALLICHE

Attraverso la sintesi in polialcooli è possibile preparare metalli nobili (Ag, Au, Pt, Ru, Rh, Os, Ir), metalli facilmente riducibili (Cd, Pb) e metalli di transizione leggeri (Cu, Fe, Co, Ni) mediante riduzione alcolica dei rispettivi ioni. La riduzione alcolica deve essere adeguatamente controllata per ottenere polveri nanometriche monodisperse: infatti, a causa dei moti browniani, le nanoparticelle metalliche possono collidere e sinterizzare per diffusione atomica allo stato

solido, con un effetto che aumenta con la temperatura alla quale viene condotta la reazione. I metalli ad alto punto di fusione presentano una minore tendenza all'aggregazione ed il potere protettivo del glicole adsorbito sulla superficie metallica è sufficiente a prevenire la sinterizzazione delle nanoparticelle. Nel caso dei metalli a basso punto di fusione, l'effetto protettivo del glicole è molto ridotto e risulta generalmente insufficiente. In questo caso possono essere aggiunti disperdenti organici (idrazina, urea, EDTA o macromolecole come l'alcool polivinilico, il polivinilpirrolidone o l'acido poliacrilico) per prevenire l'aggregazione delle nanostrutture in crescita.

I sali precursori dei metalli da sintetizzare possono essere molto solubili nel glicole (nitrati, cloruri e solfati) oppure solo leggermente solubili (idrossidi e ossidi). I polialcooli sono inoltre interessanti perché, grazie alla loro relativamente elevata costante dielettrica, sono in grado di solubilizzare un gran numero di composti ionici inorganici [120,121]. Inoltre avendo un elevato punto di ebollizione permettono di effettuare la sintesi a temperature più elevate di quelle raggiungibili con l'acqua o alcoli semplici (Tabella 3.4).

	Costante dielettrica	T ebollizione (°C)
Acqua	79	100
1,2 Etandiolo	38	198
1,2 Propandiolo	32	189
Dietilenglicole	32	245
Metanolo	33	65
Etanolo	24	79

Tab. 3.4 *Punto di ebollizione e costante dielettrica dell'acqua e di alcuni mono e polialcooli.*

Qualsiasi sia il metallo considerato, la riduzione procede sempre in soluzione e la reazione può essere così descritta:

1. Dissoluzione del precursore;
2. Riduzione della specie in soluzione da parte del solvente;
3. Nucleazione ed accrescimento delle particelle di metallo in soluzione.

Le fasi di nucleazione ed accrescimento, devono essere completamente separate [122]. Silvert et al [123], hanno mostrato come nel primo stadio, nel quale la temperatura di reazione sta ancora salendo, comincino a formarsi i primi nuclei metallici, con una distribuzione granulometrica piuttosto ampia; nella seconda fase si osserva un repentino aumento nella velocità di riduzione del metallo mentre la dimensione media delle particelle si avvicina a quella finale. Nell'ultima fase, si evidenzia la scomparsa delle particelle piccole ancora presenti, mentre la dimensione media rimane stabile fino alla fine della reazione.

La natura dell'anione presente nel precursore e la quantità di acqua presente nel sistema giocano un ruolo fondamentale sul tipo di prodotto ottenuto [124,125]. Infatti, variando la quantità di acqua presente, si promuove la precipitazione di materiali di natura diversa: metallica in assenza di acqua; ossidica ed idrossidica al variare del rapporto di idrolisi, in presenza di acqua [124].

3.4 ABBATTIMENTO DI NO_x E SO_x CON CATALIZZATORI OTTENUTI DA PRECURSORI IDROTALCITICI

3.4.1 STRUTTURA E PROPRIETÀ DELLE IDROTALCITI O DEGLI OSSIDI MISTI DA ESSE DERIVATI

Il minerale idrotalcite è un idrossicarbonato di magnesio ed alluminio con struttura a strati; in generale si parla di composti tipo idrotalcite (chiamati anche idrossidi misti a strati o argille anioniche) per indicare materiali con una struttura simile a quella dell'idrotalcite. Questi composti vengono utilizzati come tali o, principalmente, dopo decomposizione termica; le proprietà più interessanti degli ossidi misti così ottenuti sono [130]:

- elevata area superficiale
- proprietà basiche
- formazione di ossidi misti omogenei, con cristalliti di piccole dimensioni e stabili ai trattamenti termici che, per riduzione, danno cristalliti di metallo piccoli e termicamente stabili
- “effetto memoria”, che permette la ricostruzione in condizioni blande della struttura idrotalcitica originaria

Per comprendere la struttura delle idrotalciti è necessario considerare quella della brucite [Mg(OH)₂], che cristallizza in una struttura a strati per la presenza di cationi relativamente piccoli e con doppia carica positiva in prossimità di ioni non sferosimmetrici ed altamente polarizzabili, come gli OH⁻. Ogni Mg²⁺ forma tre legami con gli OH⁻ nel proprio strato ed è a contatto con altri tre OH⁻ dello strato adiacente: come conseguenza, ogni ione Mg²⁺ è legato a sei OH⁻ ad uguale distanza in una coordinazione ottaedrica. Gli ottaedri condividono gli spigoli, dando così luogo a strati infiniti, che sono fra loro connessi mediante legami tipo ponte a idrogeno, anche se con energie e lunghezze differenti da quelle usuali [131].

Se una parte degli ioni Mg²⁺ viene sostituita da ioni trivalenti aventi un raggio simile (ad es. Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, ecc.), gli strati brucitici divengono carichi positivamente (Fig. 3.31). Questa carica positiva netta viene compensata, per mantenere l'elettroneutralità, da anioni (ad esempio carbonati) localizzati nella

regione fra gli strati, dove trova posto anche l'acqua di cristallizzazione. Le caratteristiche principali dei composti idrotalcitici sono perciò determinate dalla composizione dello strato cationico, dalla natura degli anioni, dalla quantità di acqua nell'interstrato e dal tipo di impaccamento degli strati. I differenti cationi occupano i siti ottaedrici nella configurazione impaccata degli OH^- senza un ordine specifico, mentre gli anioni e l'acqua, localizzati nell'interstrato, sono liberi di muoversi con una condizione simile a quella di un liquido.

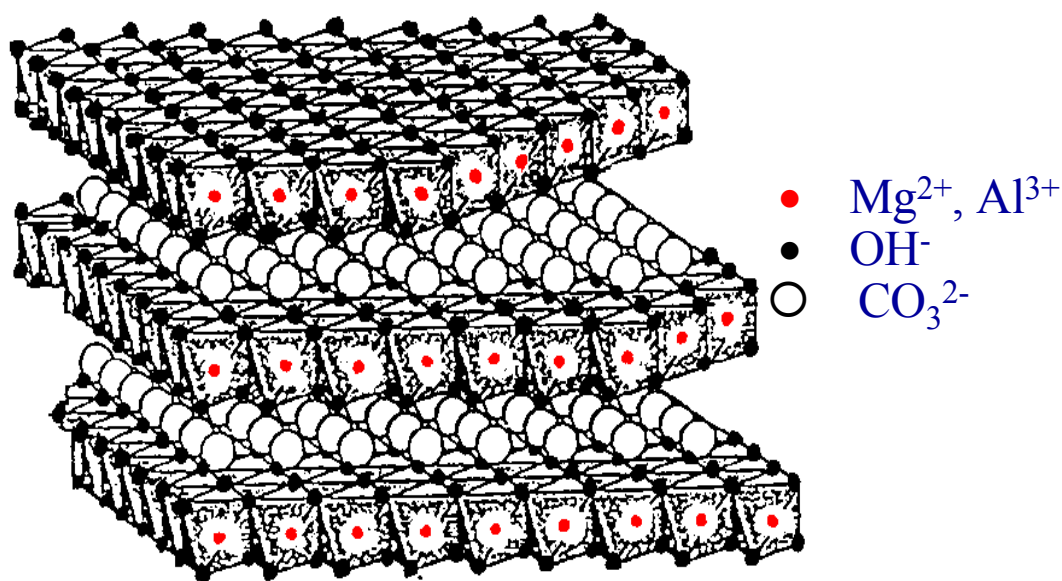


Fig. 3.31 *Struttura dell'idrotalcite* [130].

La formula generale di un'idrotalcite evidenzia come sia possibile sintetizzare un elevato numero di composti con differenti composizioni [130]: $[\text{M(II)}_{1-x}\text{M(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}_{x/n})^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$; nei composti naturali x è generalmente 0,25 e l'anione più comune è il carbonato; tuttavia, nella sintesi di composti idrotalcitici è possibile variare numerosi parametri per ottenere composti con specifiche proprietà, anche se la struttura stessa pone alcune limitazioni stechiometriche e strutturali [130-132].

1. Natura e proprietà di M(II) ed M(III)

Si possono utilizzare cationi con dimensioni atte a permetterne l'inserimento nelle cavità ottaedriche degli strati cationici: il loro raggio ionico non può quindi essere molto diverso da quello dello ione Mg^{2+} . Tutti i cationi bivalenti con $0,65 <$

$r < 0,80 \text{ \AA}$ e quelli trivalenti con $0,50 < r < 0,80 \text{ \AA}$ possono quindi formare idrotalciti [130], anche se in letteratura è riportata la formazione di idrotalciti anche per gli ioni Ca^{2+} ($r=1,00 \text{ \AA}$), seppur in presenza di altre fasi [131].

2. Rapporto $M(\text{II})/M(\text{III})$

Nonostante alcuni autori abbiano rivendicato la possibilità di ottenere composti idrotalcitici con una frazione di catione trivalente x compresa tra 0,10 e 0,50 $[\text{M}(\text{III})/(\text{M}(\text{II}) + \text{M}(\text{III}))]$, numerose indicazioni mostrano come fasi pure si ottengano unicamente per valori compresi tra 0,20 e 0,33 (Fig. 3.32). Per valori di x al di fuori di quest'intervallo, si ha la coprecipitazione assieme alla fase idrotalcitica di idrossidi e/o altri composti del catione in eccesso [130,131,133]. E' stata riportata la formazione di fasi idrotalcitiche con un eccesso di Al^{3+} anche se, in questi casi, è probabile fosse presente anche $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo. Infatti, gli ioni Al^{3+} presenti negli strati cationici tendono a rimanere distanti l'uno dall'altro per la repulsione delle cariche positive: per valori di $x < 0,33$, gli ottaedri contenenti Al^{3+} non sono adiacenti, mentre per valori di x più elevati l'aumento del numero di ottaedri adiacenti favorisce la formazione di $\text{Al}(\text{OH})_3$ o AlOOH . Analogamente, bassi valori di x portano ad una elevata densità di ottaedri contenenti Mg^{2+} , che agiscono da nuclei per la formazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

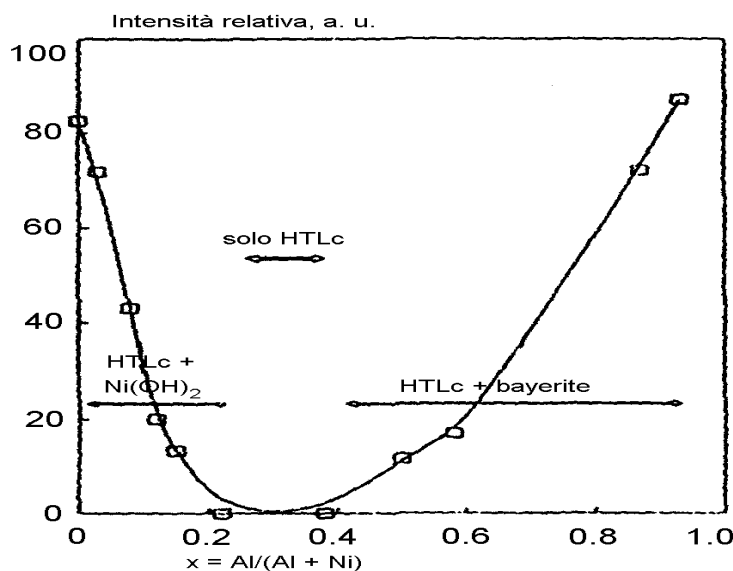


Fig. 3.32 Intensità relative del picco più intenso di diffrazione XRD delle fasi $\text{Ni}(\text{OH})_2$ o bayerite rispetto al picco più intenso della fase tipo idrotalcite [132].

3. *Natura dell'anione*

Non esiste teoricamente alcuna limitazione alla natura dell'anione inseribile fra gli strati per controbilanciare la carica positiva. L'unico problema nella preparazione dei composti idrotalcitici con anioni diversi è quello di evitare la contaminazione da parte di CO₂, poiché le fasi carbonato sono particolarmente stabili. In letteratura sono riportate fasi tipo idrotalcite contenenti anioni inorganici (alogenuri, perclorati, nitrati, ecc.), iso o eteropolianioni, anioni organici (adipico, ossalico, succinico, ecc.) e complessi metallorganici [134,135].

Il numero, la dimensione, l'orientamento e la forza dei legami tra gli anioni e i gruppi idrossilici degli strati determinano lo spessore dell'interstrato. La sostituzione dell'anione carbonato all'interno della struttura idrotalcitica offre i seguenti ulteriori vantaggi:

- inserimento di un complesso anionico di metalli con proprietà catalitiche, al fine di renderli più stabili o di aumentarne la dispersione,
- inserimento come complesso anionico di metalli con proprietà (dimensioni, carica, ecc.) non idonee all'inserimento negli strati cationici,
- ottenimento di rapporti M(II)/M(III) maggiori di quelli consentiti,
- incremento della stabilità meccanica dei catalizzatori mediante l'introduzione di silicati,

I precursori idrotalcitici possono essere preparati con vari metodi, variando sia i parametri compositivi che preparativi, ottenendo così materiali con specifiche proprietà (Tab. 3.5). E' stato tuttavia osservato come alcuni dei fattori rivendicati in letteratura non abbiano in realtà un ruolo determinante nell'ottenimento di fasi idrotalcitiche: ad esempio, il grado di sovrasaturazione o la temperatura di precipitazione non hanno alcuna influenza sulla formazione della struttura idrotalcitica, determinandone solo il grado di cristallinità [136]. La coprecipitazione è di fondamentale importanza per ottenere una fase pura, essendo necessario un valore di pH più elevato di quello a cui l'idrossido più solubile precipita. Di solito la precipitazione è effettuata a pH costante, in un ambiente tamponato o controllando la velocità di aggiunta dei reattivi, per evitare precipitazioni frazionate e la conseguente formazione di prodotti non omogenei [130,131,134,137].

Variabili strutturali	<i>Variabili preparative</i>
Dimensioni dei cationi	pH
Valore di x	Metodologia di precipitazione
Stereochimica del catione	Concentrazione del reagente
Rapporto dei cationi	Temperatura ed agitazione
Natura dell'anione	Lavaggio ed essiccamento
	Presenza di impurezze

Tab. 3.5 *Fattori che influenzano la sintesi di composti idrotalcitici.*

Le argille anioniche hanno numerosi impieghi industriali (Fig. 3.33). La loro applicazione nella catalisi industriale riguarda principalmente gli ossidi misti ottenuti dalla decomposizione termica, che possiedono proprietà differenti da quelle di analoghi sistemi ottenuti per impregnazione, legate alla presenza di tutti i cationi negli strati e allo sviluppo di specifici effetti sinergici.



Fig 3.33 *Applicazioni industriali di argille anioniche tipo idrotalcite.*

3.4.2 APPLICAZIONI NELLA DECONTAMINAZIONE DELL'ARIA

La letteratura riporta numerose applicazioni degli ossidi misti ottenuti da idrotalciti, come catalizzatori o supporti, per la rimozione di SO_x , di NO_x o la decomposizione di NO_2 . I risultati ottenuti evidenziano interessanti affinità con l'eliminazione degli NO_x dai gas di scarico degli autoveicoli in condizioni magre, suggerendo la scelta di composti idrotalcitici come possibile base per la preparazione di catalizzatori alternativi a quelli tipo "Toyota".

Gli ossidi misti ottenuti per calcinazione di precursori idrotalcitici sono stati studiati nella riduzione delle emissioni di SO_x dalle unità FCC (fluid catalytic cracking), che rappresentano la maggiore sorgente di questi inquinanti nelle raffinerie di petrolio [118-120]. Il CeO_2 supportato ossida l' SO_2 ad SO_3 , che si adsorbe sull'ossido misto come solfato e nella sezione riducente della sezione di cracking il solfato viene decomposto ad H_2S , successivamente recuperato (Fig. 3.34) [118].

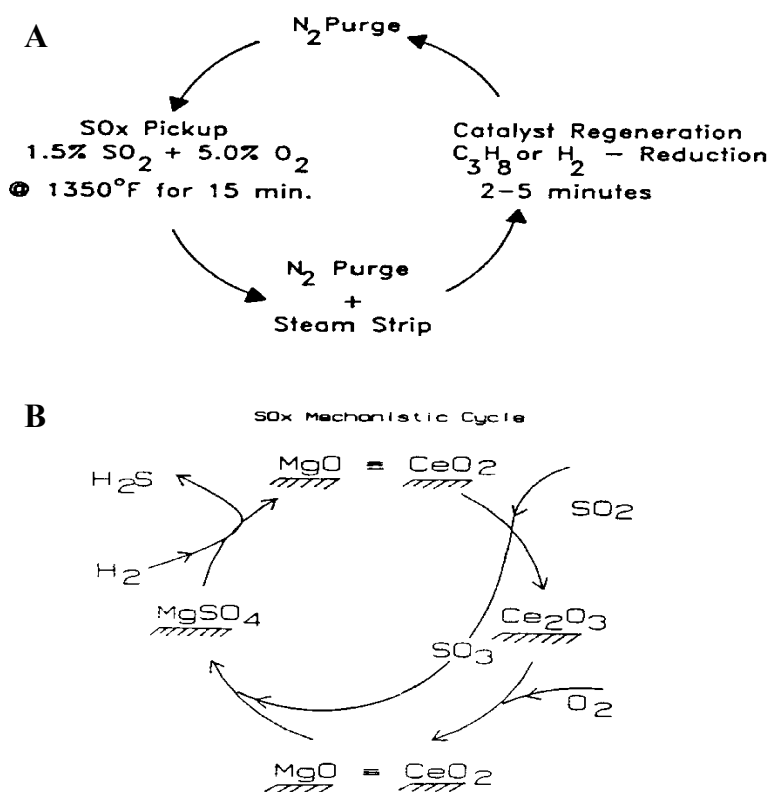


Fig. 3.34 A: Cicli di adsorbimento e di riduzione di SO_2 . B: Meccanismo dell'eliminazione di SO_2 su CeO_2 supportato [118].

Sono stati in particolar modo studiati composti a basicità intermedia, come gli

ossidi misti ottenuti per calcinazione di idrotalciti Mg/Al, utilizzati come supporti per CeO_2 , cercando di realizzare il miglior compromesso tra un elevato adsorbimento di SO_x ed una buona rigenerazione [118]. La migliore attività è stata osservata per il sistema $\text{CeO}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4\cdot\text{MgO}$, osservando come l'eccesso in Al favorisca la capacità di rigenerazione, mentre quello in Mg accentui la capacità di adsorbimento degli SO_x , con formazione di MgSO_4 (Fig. 3.35) [121].

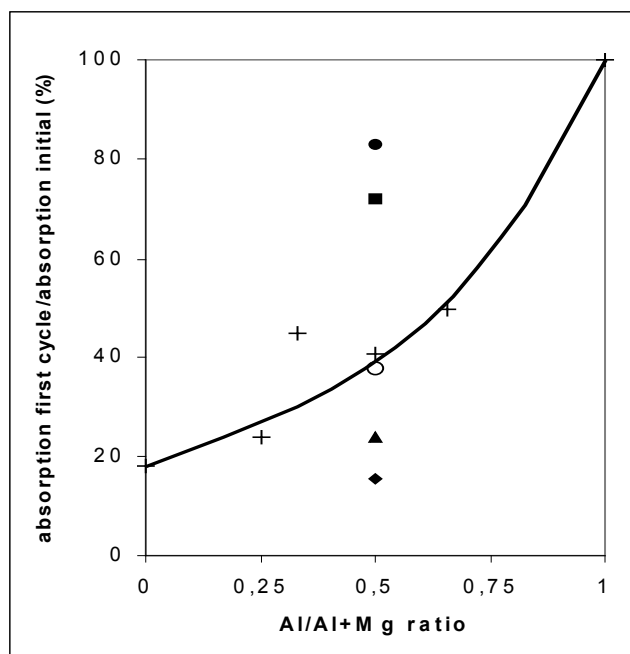


Fig. 3.35 Capacità di adsorbimento di SO_x per ossidi misti ottenuti da precursori idrotalcitici, in funzione del rapporto $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$ [121].

Per migliorare la rigenerabilità, i catalizzatori sono stati impregnati con piccole percentuali di differenti metalli di transizione, osservando una correlazione fra il comportamento di questi elementi e la stabilità dei relativi solfati. I risultati migliori sono stati ottenuti con Cu, che ha mostrato ottime capacità di accumulo e di rigenerazione fino ad un contenuto del 5% (p/p) in CuO , mentre quantità superiori incrementavano la capacità di rigenerazione, diminuendo però quella di adsorbimento. Recentemente è stato riportato come catalizzatori ottenuti per calcinazione a 750°C di composti idrotalcitici Cu/Mg/Al possano simultaneamente rimuovere SO_x (mediante reazioni di ossidazione e/o riduzione) e NO_x (per mezzo di reazioni di riduzione e/o decomposizione) operando in eccesso di O_2 [121]. I centri attivi per queste reazioni sono stati individuati nelle

specie Cu^0 o Cu^{+1} , osservando inoltre come l'attività catalitica non fosse influenzata dalla formazione di coke o di solfato di rame.

Catalizzatori Fe/Mg/Al, Cr/Mg/Al e Cu/Mg/Al ottenuti da precursori idrotalcitici sono stati studiati nella riduzione catalitica selettiva (SCR) di NO. Si è osservato un generale miglioramento dell'attività rispetto a quella di analoghi catalizzatori preparati per incipient wetness impregnation di un ossido misto Mg/Al (anch'esso ottenuto da precursore idrotalcitico), attribuibile ad una più efficace dispersione degli ossidi dei metalli di transizione [122,123]. Non solo la composizione, ma anche altri parametri influenzano l'attività catalitica: in particolare, la temperatura di calcinazione e la presenza di O_2 nella miscela reagente. Anche in questo caso, come nel DeSO_x , i catalizzatori contenenti Cu mostrano i risultati migliori: in particolare, è stato individuato come la presenza di ioni rame stabilizzati influenzi positivamente l'attività catalitica in presenza di un eccesso di ossigeno, con un contenuto ideale di Cu compreso tra il 12% ed il 25% (p/p) (Fig. 3.36).

Lo studio del meccanismo di reazione ha mostrato come essa avvenga tra NO e NH_3 fortemente adsorbiti su fasi attive contenenti Cu e/o cluster di CuO altamente dispersi, evidenziando come in questi catalizzatori l'attività non coinvolga siti acidi di Brönsted, che sono infatti assenti sulla superficie di questi campioni [124] ed indicando chiaramente come l'acidità di Brönsted non sia un fattore determinante nelle reazioni di SCR.

Recentemente è stato riportato un ossido misto Cu/Mg/Al, contenente un 9% in peso di CuO, calcinato a 750°C ed attivato in flusso di idrogeno a 500°C per 30', cataliticamente attivo nella decomposizione dell'NO, e nella sua riduzione in presenza di propano [125]. In particolare è stato rilevato come l'attività nella decomposizione aumenti fino a 750°C , mentre nella riduzione si raggiunga la totale conversione di NO a $T \geq 450^\circ\text{C}$, rilevando la presenza di limitazioni termodinamiche solo nel primo caso.

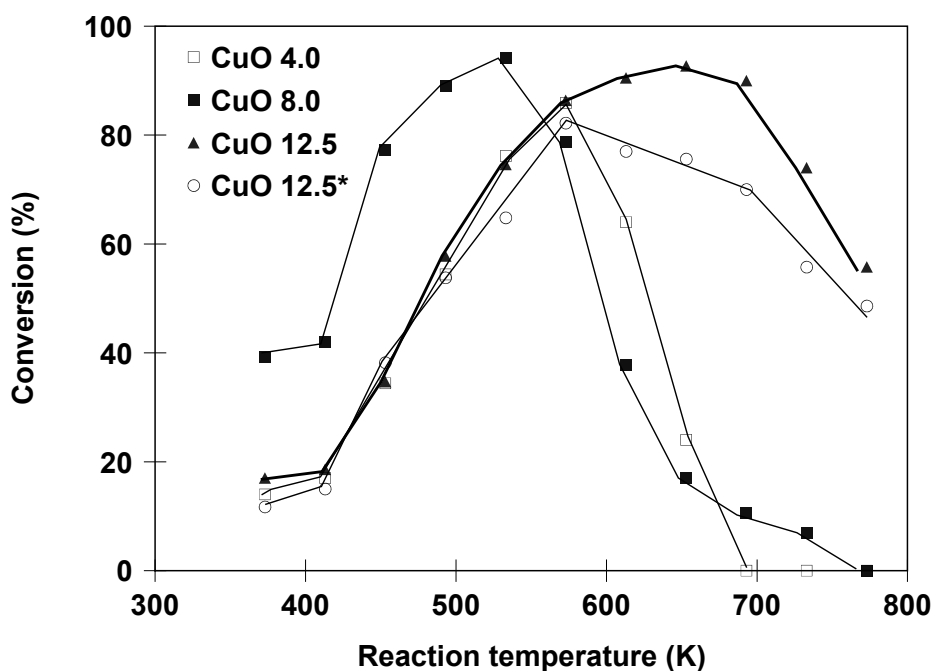


Fig. 3.36 Conversione di NO in funzione della temperatura e del contenuto in peso di CuO in catalizzatori ottenuti da precursori idrotalcitici calcinati a 650°C (* = catalizzatore calcinato a 900°C). Alimentazione: $\text{NH}_3 = 7500 \text{ ppm}$, $\text{NO} = 6000 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 = 30000 \text{ ppm}$ in He.

Infine, precursori idrotalcitici Co/Al, Cu/Al o Ni/Al, opportunamente calcinati, sono stati studiati nella reazione di decomposizione di N_2O [126]. Nonostante l'area superficiale più elevata si ottenga a temperature inferiori ai 320°C, l'attività e la durata ottimali si osservano calcinando i precursori a 450-500°C. I migliori risultati sono stati ottenuti con il catalizzatore Co/Rh/Al, che non si disattiva in presenza di O_2 o di vapore acqueo, al contrario degli altri campioni [127,128]. Recentemente si è infine mostrato come la presenza di Mg incrementi l'area superficiale e la stabilità alla disattivazione da SO_2 , diminuendo però l'attività specifica [129].

3.5 RIASSUNTO DELL'ATTIVITÀ PRECEDENTE

L'attività precedente sui sistemi NSR è stata svolta nell'ambito di alcuni lavori di tesi. Inizialmente è stato studiato un catalizzatore commerciale tipo "Toyota" (SRcom), confrontandone la reattività a 300 e 500°C con quella di alcuni campioni ottenuti impregnando un catalizzatore di riferimento Pt/ γ -Al₂O₃ con quantità crescenti di Ba (fino al 20% p/p) [138]. In generale, incrementando la quantità di Ba aumentava l'attività, seppure in modo diverso per le due temperature investigate. Successivamente è stata provata la resistenza all'SO₂ inviando per 1 h a 300°C un flusso di 50 ppm di SO₂ + 2% di O₂ ed osservando come l'attività residua seguisse lo stesso andamento delle prove di attività, con una diminuzione di attività più consistente per il campione SRcom. Il campione impregnato contenente Pt e Cu (1Pt4Cu20Ba/ γ -Al₂O₃; contenente 1% p/p di Pt, 4% p/p di Cu e 20 % p/p di Ba impregnati su una γ -Al₂O₃) mostrava un'attività residua più elevata, con un notevole recupero della capacità di accumulo dopo rigenerazione. Successivamente, è stata utilizzata una miscela di alimentazione con composizione più prossima a quella di uno scarico di un autoveicolo [NO (954 ppm) e CO₂ (107800 ppm)], effettuando prove di attività e resistenza all'SO₂ (47,8 ppm) sul catalizzatore commerciale SRcom e su alcuni catalizzatori ottenuti da precursori idrotalcitici [139].

3.5.1 CATALIZZATORI OTTENUTI DA PRECURSORI IDROTALCITICI

Passando ai precursori idrotalcitici commerciali [139], si è cercato di individuare quale potesse essere il precursore che mostrava la migliore attività nell'intervallo di temperatura 100-500°C e la migliore resistenza all'SO₂, utilizzando due idrotalciti commerciali (Condea, con Mg/Al = 60/40 e Aristech, con Mg/Al = 66/34), che differivano per la natura dell'anione (rispettivamente carbonato e propionato) [139]. Il campione 1Pt-4Cu/HT 650-C (contenente 1% p/p di Pt e 4% p/p di Cu, impregnati su un supporto ottenuto per calcinazione a 650°C del precursore Condea) mostrava a 300°C un'attività migliore (analoga a quella di SRcom) rispetto al corrispondente catalizzatore ottenuto impregnando il precursore Aristech anch'esso calcinato a 650°C, con inoltre una migliore resistenza alla solfatazione.

In base a queste considerazioni è stato scelto come precursore l'idrotalcite commerciale Condea, investigando il ruolo della temperatura di calcinazione, tenuto conto che all'aumentare della temperatura varia la natura del supporto:

- A 350°C si osserva ancora la presenza della fase idrotalcitica, anche se modificata,
- A 650°C si forma una fase ossido misto tipo $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$,
- A 900°C avviene l'evoluzione della fase ossido misto a MgAl_2O_4 e MgO ,

I campioni calcinati a 350°C e 650°C ed impregnati con Pt e Cu presentavano prestazioni catalitiche migliori di quelle dei corrispondenti catalizzatori preparati su supporti ottenuti per calcinazione a 900°C (Fig. 3.37) [60].

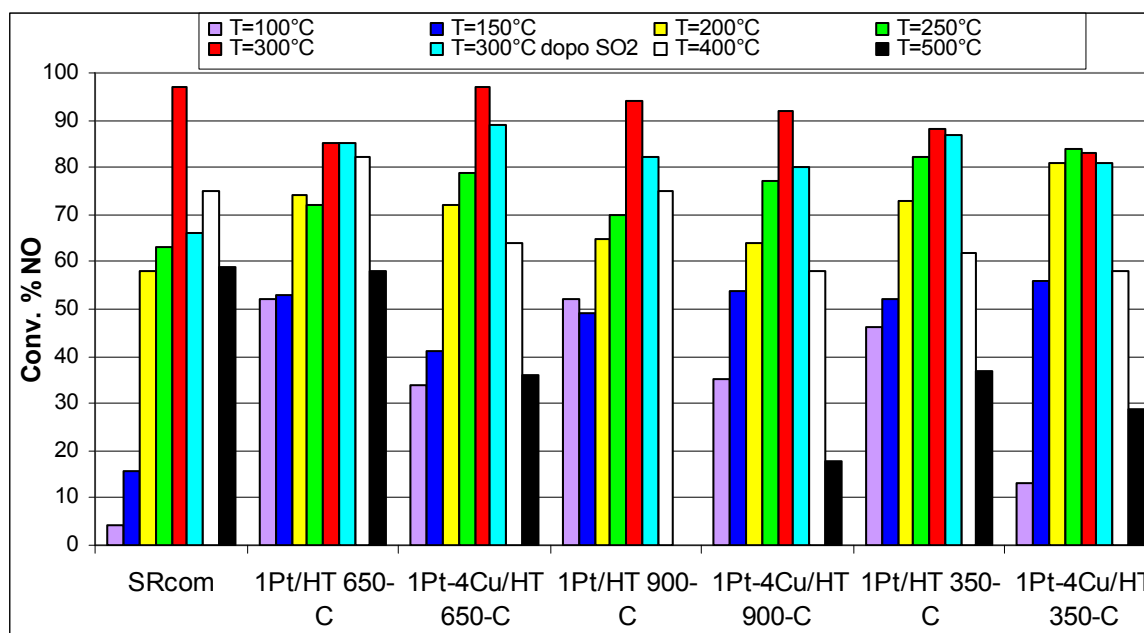


Fig. 3.37 Confronto dell'attività e della resistenza alla solfatazione del campione commerciale SRcom e di alcuni catalizzatori a base idrotalcitica in funzione della temperatura di calcinazione [139].

3.5.2 RUOLO DELLA COMPOSIZIONE

Lo studio sui materiali idrotalcitici è stato esteso al ruolo del rapporto Mg/Al (cioè alla basicità) nel precursore. In laboratorio sono state preparati composti idrotalcitici con rapporto $\text{Mg}/\text{Al} = 1, 2, 3$. La temperatura di calcinazione del supporto è stata fissata a 650°C, poiché l'ossido misto così ottenuto aveva fornito le migliori prestazioni catalitiche associate ad una buona stabilità strutturale. I

catalizzatori sono stati ottenuti impregnando con Pt l'ossido misto e anche gli ossidi puri Al_2O_3 e MgO .

L'attività catalitica è stata studiata nell'intervallo di temperatura 100-500°C, con una prova di resistenza alla solfatazione a 300°C. I catalizzatori con una maggiore quantità di alluminio erano più attivi alle basse temperature (100-250°C), al contrario quelli contenenti più magnesio hanno evidenziato un'attività maggiore alle alte temperature (300-500°C). I risultati migliori sono stati forniti da ossidi misti Mg-Al, ottenuti da precursori idrotalcitici, preparati in laboratorio, con rapporto Mg/Al=3,00 [141].

In due lavori successivi [141,142] è stato studiato il rapporto Mg/Al in precursori idrotalcitici commerciali SASOL, ai fini di ottenere dati analizzabili anche sotto il profilo dell'utilizzo commerciale. Sono stati studiati tre precursori idrotalcitici commerciali SASOL con rapporti Mg/Al pari a 1.00 2.00 e 3.00; questi precursori sono stati calcinati a 650°C ottenendo i rispettivi ossidi misti, questi ultimi sono stati utilizzati per preparare i catalizzatori, per impregnazione, a base di Pt e/o Cu. Confrontando l'attività dei catalizzatori analizzati il supporto che ha dato i risultati migliori in fatto di assorbimento di NO è quello con rapporto Mg/Al =3.00, in accordo con il precedente lavoro di tesi [141].

E' stata, in seguito, confrontata l'attività dei catalizzatori ottenuti dal precursore commerciale SASOL con rapporto Mg/Al = 3.00 con quella dei catalizzatori ottenuti da un altro precursore commerciale (Condea, Mg/Al = 2.26); i catalizzatori ottenuti da precursore Condea hanno mostrato un'attività nettamente superiore a quella ottenute con l'altro precursore commerciale (Sasol). Questo risultato può essere attribuito sia al diverso rapporto Mg/Al dei due composti che alle differenti caratteristiche morfologiche. Sono stati quindi studiati alcuni precursori idrotalcitici con il medesimo rapporto Mg/Al (2.0), preparati con metodologie diverse tali da influenzarne le caratteristiche morfologiche (porosità e area superficiale) [143], osservando come i campioni con area superficiale e porosità minore presentino un'attività catalitica inferiore, questo è dovuto al fatto che la fase attiva non viene dispersa in modo efficace. Le prove di caratterizzazione hanno confermato come il metodo di impregnazione utilizzato favorisca la dispersione della fase attiva e porti ad una forte interazione del Pt con il supporto, utile per ottimizzare l'accumulo degli NO_x . Infine è stato studiato

[144,145] il comportamento di differenti metalli alcalino terrosi come elementi di accumulo utilizzando come supporto una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ commerciale ed un ossido misto $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ (Fig. 3.38). Si è potuto osservare che:

- il catalizzatore $17\text{Ba}1\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentava un'attività più elevata alle temperature comprese tra 200 e 300°C (Fig. 3.38a),
- il catalizzatore contenente Ca non era attivo fino a 200°C, temperatura alla quale la capacità catalitica iniziava ad aumentare senza però mai raggiungere valori interessanti (Fig. 3.38a),
- i catalizzatori contenenti Mg erano quelli con la migliore attività a partire da 100°C (Fig. 3.38a), mantenendo valori di conversione elevati e costanti in tutto l'intervallo di temperatura (con la scomparsa dell'attività a 500°C).
- viste le differenti proprietà dei singoli metalli, si è cercato di unire le proprietà del Mg a quelle del Ba utilizzando come supporto la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (catalizzatori $2.3\text{Mg}4.3\text{Ba}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $0.8\text{Mg}12.8\text{Ba}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$). I catalizzatori mostravano un'elevata attività in tutto l'intervallo di temperatura investigato, in particolare con buone conversioni a $T \leq 150^\circ\text{C}$ e $\geq 400^\circ\text{C}$ (Fig. 3.38b), dove le conversioni di NO raggiungevano valori superiori, rispetto al campione di riferimento contenente solo Ba,
- per quanto riguarda la disattivazione da SO_2 i campioni contenente Ba questi venivano significativamente disattivati in funzione della quantità di Ba; in conseguenza della formazione di solfati stabili sulla superficie. I campioni contenenti solo Mg o Ca non erano invece disattivati da SO_2 . Infatti questi catalizzatori hanno mostrato di essere resistenti alla solfatazione. Tuttavia, la loro attività era fortemente influenzata dalla sequenza di impregnazione.

In conclusione, con questi lavori di tesi, si è cercato di unire le proprietà dei differenti metalli alcalino terrosi e dei supporti in modo da ottenere un catalizzatore con una attività maggiore, oltre ad una maggiore resistenza alla disattivazione.

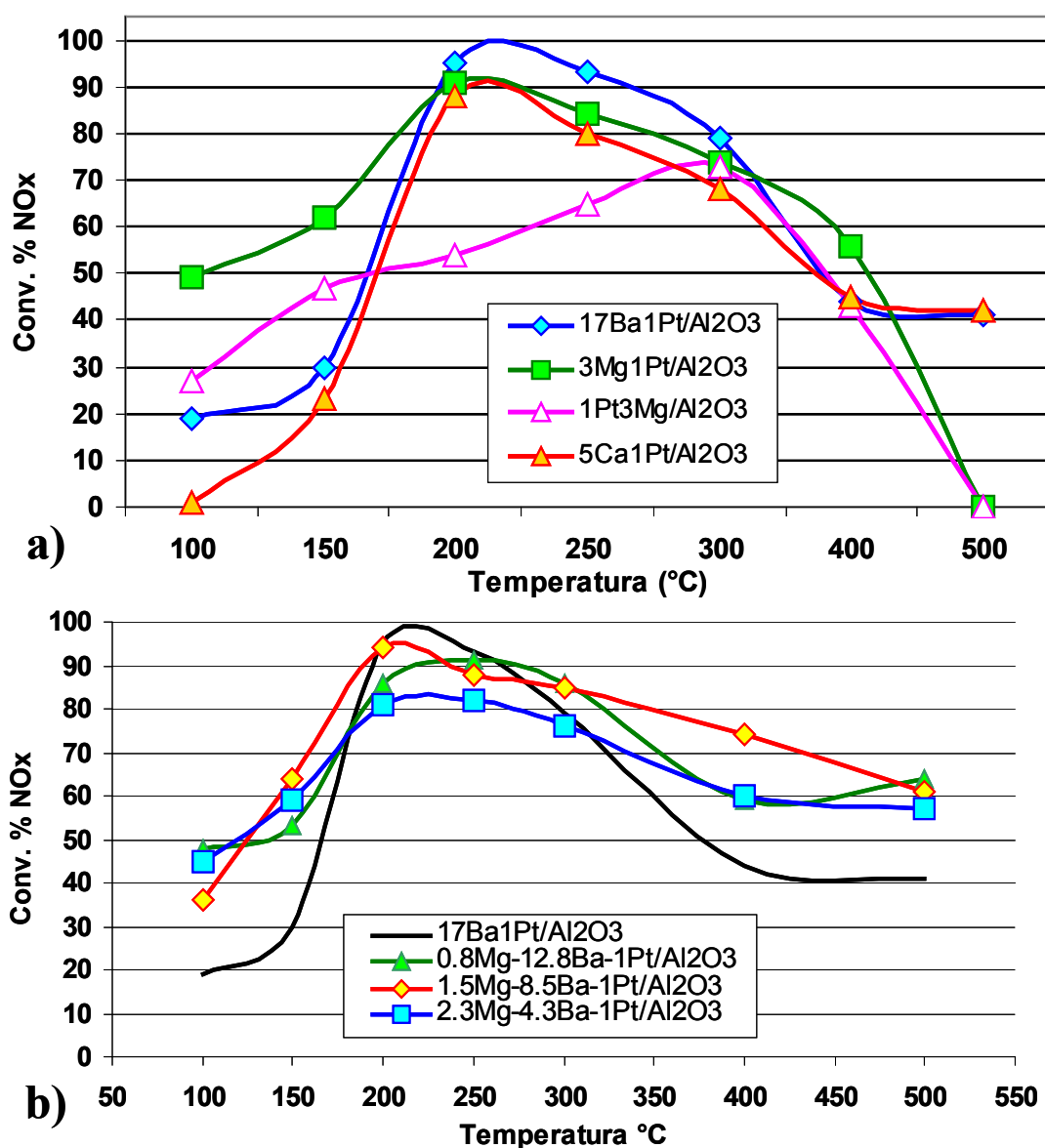


Fig. 3.38 Conversione % media di catalizzatori supportati impregnati con differenti metalli alcalini su γ -Al₂O₃ in funzione della temperatura [144].

3.5.3 ANALISI FT-IR

Sui catalizzatori a base di composti idrotalcitici è stata effettuata, in collaborazione con l'Università di Torino, una dettagliata caratterizzazione FT-IR [146].

Gli spettri infrarossi registrati a temperatura ambiente sono stati acquisiti utilizzando uno spettrofotometro a trasformata di Fourier Perkin-Elmer 1760X, dotato di criodetector a fotoconduttività mercurio-cadmio-tellurio (MCT),

operante nell'intervallo $7200\text{-}580\text{ cm}^{-1}$. Nelle condizioni operative prescelte la risoluzione è stata di 2 cm^{-1} , la velocità di scansione di $1\text{ cm}^{-1}/\text{sec}$ e sono state accumulate 40 scansioni per ciascuno spettro.

La cella adoperata per le misure a temperatura ambiente prevede una parte in quarzo per i trattamenti termici in vuoto o in atmosfera controllata e finestre di KBr, trasparenti nella regione spettrale considerata.

In alcuni casi si sono effettuate delle misure a caldo utilizzando una cella riscaldante in acciaio inossidabile (Aabspec), la quale permette di effettuare i trattamenti termici, in situ a temperature fino a 600°C , e di registrare gli spettri IR alla stessa temperatura.

Per l'analisi IR i campioni sono stati preliminarmente polverizzati in un mortaio e compressi in pastiglie autosupportanti del peso medio di $10\text{-}20\text{ mg/cm}^2$.

La caratterizzazione spettroscopica è stata effettuata dopo aver sottoposto i campioni a trattamenti in vuoto o in atmosfera controllata a temperature crescenti. Per tutti i campioni il trattamento ha previsto i seguenti passaggi:

- degasamento a 550°C per 30 minuti,
- ossidazione a 550°C per 20 minuti (2 invii di $40\text{-}50\text{ mbar}$ di O_2 inframmezzati da breve degasamento), seguita da degasamento a temperatura ambiente. Al termine di questo passaggio, la fase metallica è presente in forma ossidata e il campione è pronto per la registrazione di un ciclo di spettri che preveda l'utilizzo di una sola molecola sonda. Nei casi in cui si è analizzata la fase metallica in forma ridotta, si è proseguito con il passaggio successivo,
- riduzione a 400°C per 20 minuti (2 invii di $40\text{-}50\text{ mbar}$ di H_2 inframmezzati da breve degasamento), seguita da degasamento a 400°C e successivo raffreddamento a temperatura ambiente.

Dal momento che le proprietà acido-basiche del supporto e le caratteristiche della fase metallica influenzano le capacità di accumulo e di riduzione degli NO_x , le tre linee guida seguite per la caratterizzazione sono state:

1. studio delle proprietà acido-basiche superficiali del campione, impiegando l'acetonitrile (CH_3CN) come molecola sonda e solo in alcuni casi il CO ;
2. studio della fase metallica con l'impiego di CO ;
3. studio delle proprietà di accumulo degli NO_x , utilizzando NO e miscele NO/O_2 .

L'interazione con le differenti molecole sonda è stata studiata sia sui campioni idrotalcitici (con rapporti Mg/Al pari a 1, 2 e 3; HT-650 L3, HT-650 L2 e HT-650 L1 e sul supporto con Mg/Al = 2.26 HT650-C388) sia sui campioni di riferimento 1Pt/Al₂O₃, 1Pt-4Cu/Al₂O₃, 1Pt/MgO e 1Pt-4Cu/MgO.

La caratterizzazione dei campioni di riferimento è stata eseguita con lo scopo di effettuare dei confronti e di analizzare quali proprietà dell'ossido misto siano influenzate dai vari costituenti.

Acetonitrile (CH₃-C≡N)

L'acetonitrile è utilizzato per studiare le proprietà acido-base di svariati ossidi metallici, poiché si lega in diversi modi con la superficie. I principali modi di vibrazione sono dovuti sia alla sua interazione con gli acidi di Lewis (in quanto possiede un doppietto elettronico localizzato sull'atomo di azoto) che all'interazione con siti basici forti, con formazione di una specie carbanionica. Le prove sono state eseguite sugli ossidi di Mg e Al, sugli ossidi misti e su precursori idrotalcitici con diversi rapporti Mg/Al. In figura 3.39 sono riportati gli spettri dei supporti analizzati relativamente alla regione di stretching del legame C≡N, mentre in figura 3.40 gli spettri relativi ai precursori idrotalcitici calcinati a 650°C, nella zona relativa ai siti acidi e basici.

MgO → l'assorbimento dell'acetonitrile rivela la presenza di siti fortemente basici (O²⁻), con una debolissima interazione con il catione Mg²⁺, che è un modesto acido di Lewis.

Al₂O₃ → si osserva un assorbimento più intenso sul catione Al³⁺, acido di Lewis più forte di Mg²⁺, mentre un assorbimento minore si riscontra per siti debolmente basici, individuati negli ossidrili superficiali.

Ossidi misti → per questi supporti l'andamento è intermedio tra quelli osservati con Al₂O₃ ed MgO, con un indebolimento dell'acidità degli ioni Al³⁺ e della basicità degli ioni O²⁻ (Fig. 3.39).

Ossidi misti a diverso rapporto Mg/Al → Per quanto riguarda la forza dei siti acidi e basici, misurata dai numeri d'onda degli assorbimenti dell'acetonitrile, non si sono osservate variazioni al variare del rapporto Mg/Al.

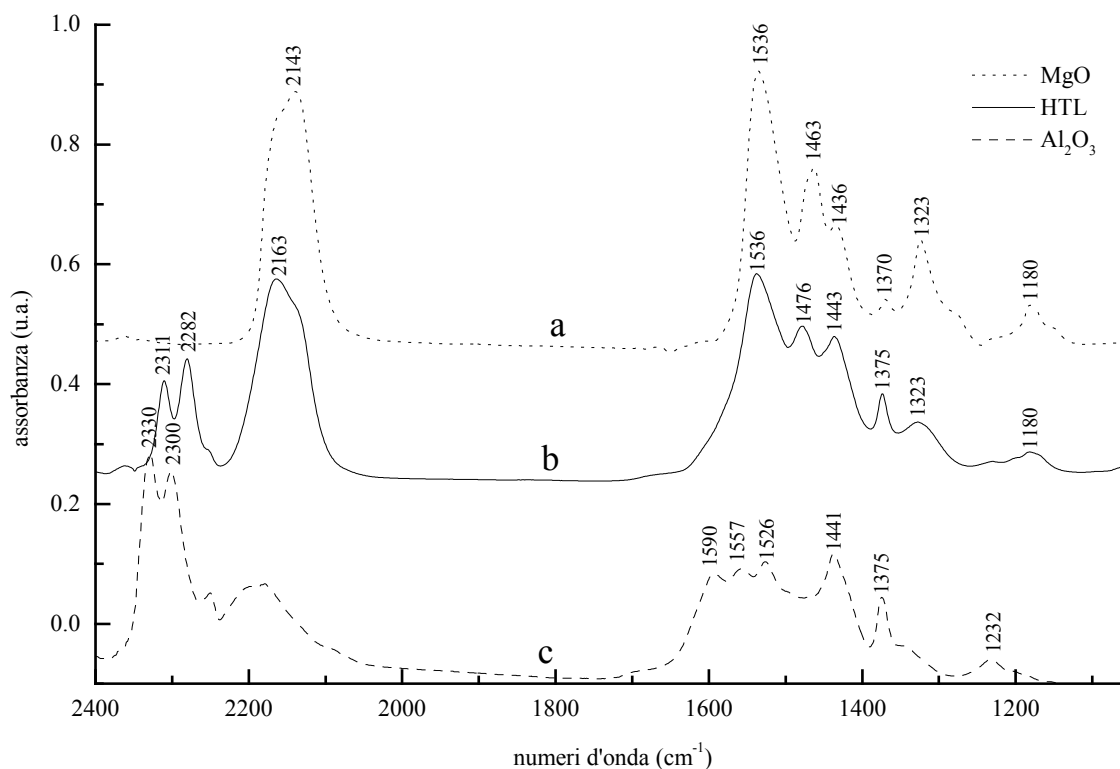


Fig. 3.39 Spettri ottenuti per sottrazione, registrati dopo degasamento a temperatura ambiente di CH_3CN adsorbito su MgO (a), HT-650 L3 (b) Al_2O_3 (c) [146].

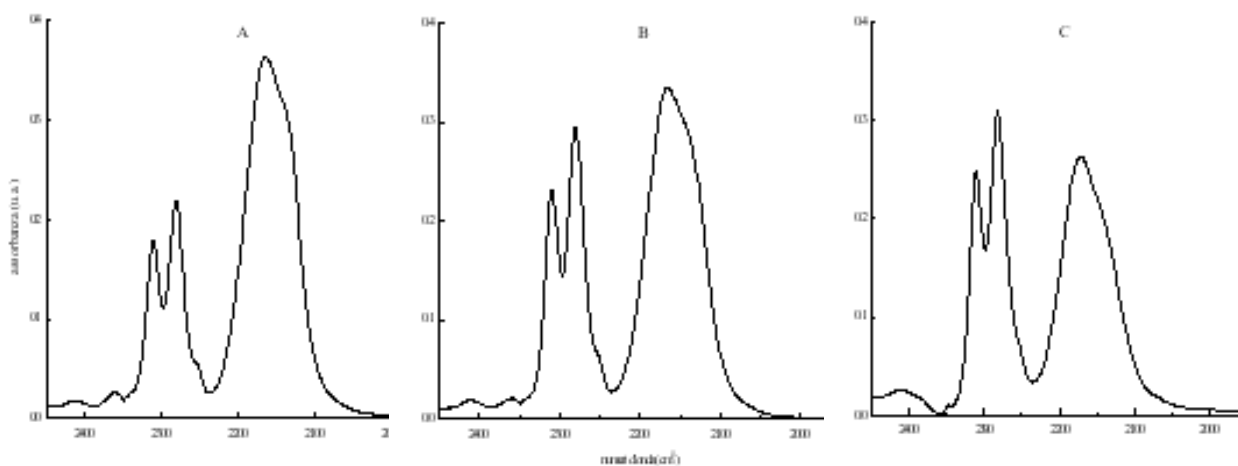


Fig. 3.40 Spettri ottenuti per sottrazione di CH_3CN adsorbito sui campioni HT-650 L3 (A), HT-650 L2 (B) HT-650 L1 (C), nella regione tipica di siti acidi e basici [146].

Per quanto riguarda il numero di siti acidi e basici si evidenziano alcune significative differenze. La misura delle intensità integrate è stata eseguita sugli spettri registrati dopo degasamento a temperatura ambiente dell'acetonitrile per eliminare i contributi delle specie fisisorbite e legate per legame a idrogeno. In Figura 3.41 sono riportate le intensità integrate dei picchi associati alle specie della molecola CH_3CN coordinata su un sito acido in funzione della frazione molare di atomi di alluminio, normalizzate ad una stessa massa per unità di superficie di pastiglia (1 mg cm^{-2}) e ad una stessa area superficiale specifica del campione ($150 \text{ m}^2/\text{g}$). Si osserva che andando da HTL3 ad HTL1 aumenta lievemente l'intensità dei picchi legati alle specie adsorbite sui siti acidi mentre diminuisce più bruscamente quella della banda legata alle specie relative ai siti basici. In ogni modo, al fine di eliminare eventuali errori introdotti dalla normalizzazione, è preferibile prendere in considerazione il rapporto N_b/N_a . Tale rapporto diminuisce progressivamente al diminuire del rapporto Mg/Al , evidenziando una progressiva diminuzione del numero di siti basici O^{2-} rispetto al numero di siti acidi Al^{3+} . Da notare che i valori dei rapporti N_b/N_a per i tre ossidi misti ricalcano fedelmente i valori dei rapporti Mg/Al , determinati dall'analisi chimica nei tre solidi. Questo indica una analoga distribuzione di siti acidi e basici alla superficie e nel *bulk*. Quindi, non si riscontra un arricchimento superficiale in alluminio apprezzabile.

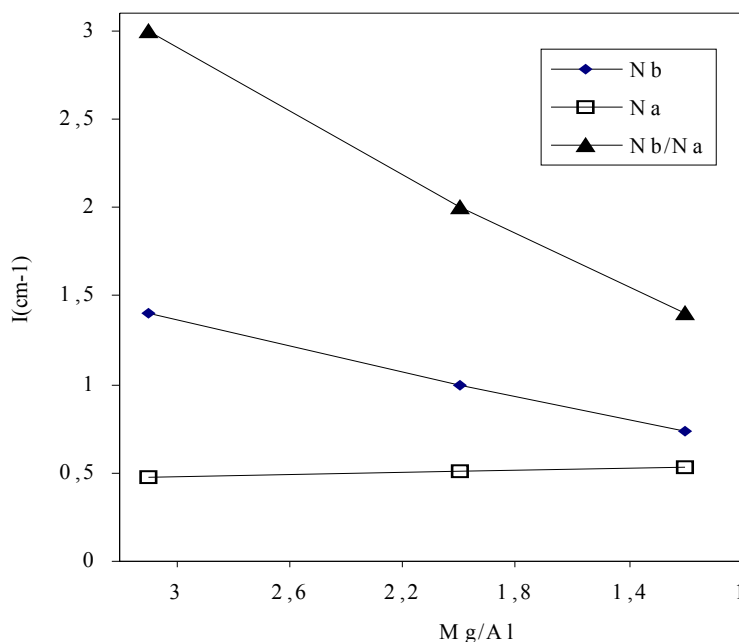


Figura 3.41 Intensità integrate dei picchi che caratterizzano i siti basici (N_b), i siti acidi (N_a) e loro rapporti, normalizzate ad una stessa massa per unità di superficie di pastiglia (1 mg cm^{-2}) e ad una stessa area superficiale specifica del campione ($150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), in funzione della frazione di atomi di alluminio [146].

Sono state quindi confrontate le proprietà acido-base dell'ossido misto ottenuto dall'idrotalcite commerciale (HT650-C388, $\text{Mg/Al} = 2.26$) con quelle dell'ossido misto ottenuto dall'idrotalcite preparata in laboratorio avente rapporto Mg/Al simile (HTL2, $\text{Mg/Al} = 2.0$). Il campione commerciale mostra un rapporto fra numero di siti basici e acidi inferiore rispetto al campione di laboratorio ($N_b/N_a = 1.3$ e 2.0 , rispettivamente), imputabile a diverse condizioni preparative (natura dei precursori, temperatura di essiccazione o calcinazione, ecc.) dell'idrotalcite commerciale, che tuttavia non sono note.

Quando i supporti vengono impregnati con il platino, le specie superficiali che si formano sono le medesime dei supporti puri e non si osservano marcati cambiamenti, rispetto ai supporti puri, nei valori di N_b ed N_a (Fig. 3.42 curve a e b). Ciò indica che il platino non altera marcatamente le proprietà acido-basiche superficiali dei campioni.

Quindi, per quanto riguarda i campioni a base di ossidi misti, il rapporto N_b/N_a

diminuisce nell'ordine: $1\text{Pt}/\text{HTL3} > 1\text{Pt}/\text{HTL2} > 1\text{Pt}/\text{HTL1}$, come già riscontrato dall'analisi dei supporti puri. Il campione commerciale $1\text{Pt}/\text{HT650-C388}$ ha un rapporto N_b/N_a leggermente minore di $1\text{Pt}/\text{HTL2}$ (1.5 e 1.7, rispettivamente), a parità di rapporto Mg/Al .

Si ricorda a questo punto che la sintesi di composti idrotalcitici con differenti rapporti Mg/Al e lo studio delle loro differenti proprietà acido-basiche sono stati effettuati per analizzare come queste proprietà influenzino l'attività dei catalizzatori. E' necessario, tuttavia, ricordare che sull'attività può avere un'influenza notevole la natura della fase metallica. Nel capitolo successivo verrà messo in evidenza come le proprietà del platino siano le medesime per i tre campioni $1\text{Pt}/\text{HTL}$.

Pertanto, si può concludere che le eventuali differenze nell'attività catalitica sono imputabili alla diversa acidità-basicità superficiale.

Viceversa, si osservavano significative modifiche legate alla modalità dell'impregnazione con Cu. Coimpregnando Pt/Cu (soluzione ammoniacale dei due metalli) le proprietà risultano invariate, come nell'impregnazione con il solo Pt. Al contrario, impregnando prima la soluzione acquosa di $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, si osserva una variazione nella distribuzione dei siti acidi e basici, con dimezzamento del rapporto N_b/N_a rispetto al valore del supporto. Questo risultato è attribuibile all'acidità della soluzione di $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, che neutralizza parte dei siti basici dell' MgO (Fig. 3.43). Tuttavia questo effetto non porta ad una diminuzione dell'attività catalitica, perché il Cu favorisce la formazione di nitriti, che evolvono poi a nitrati.

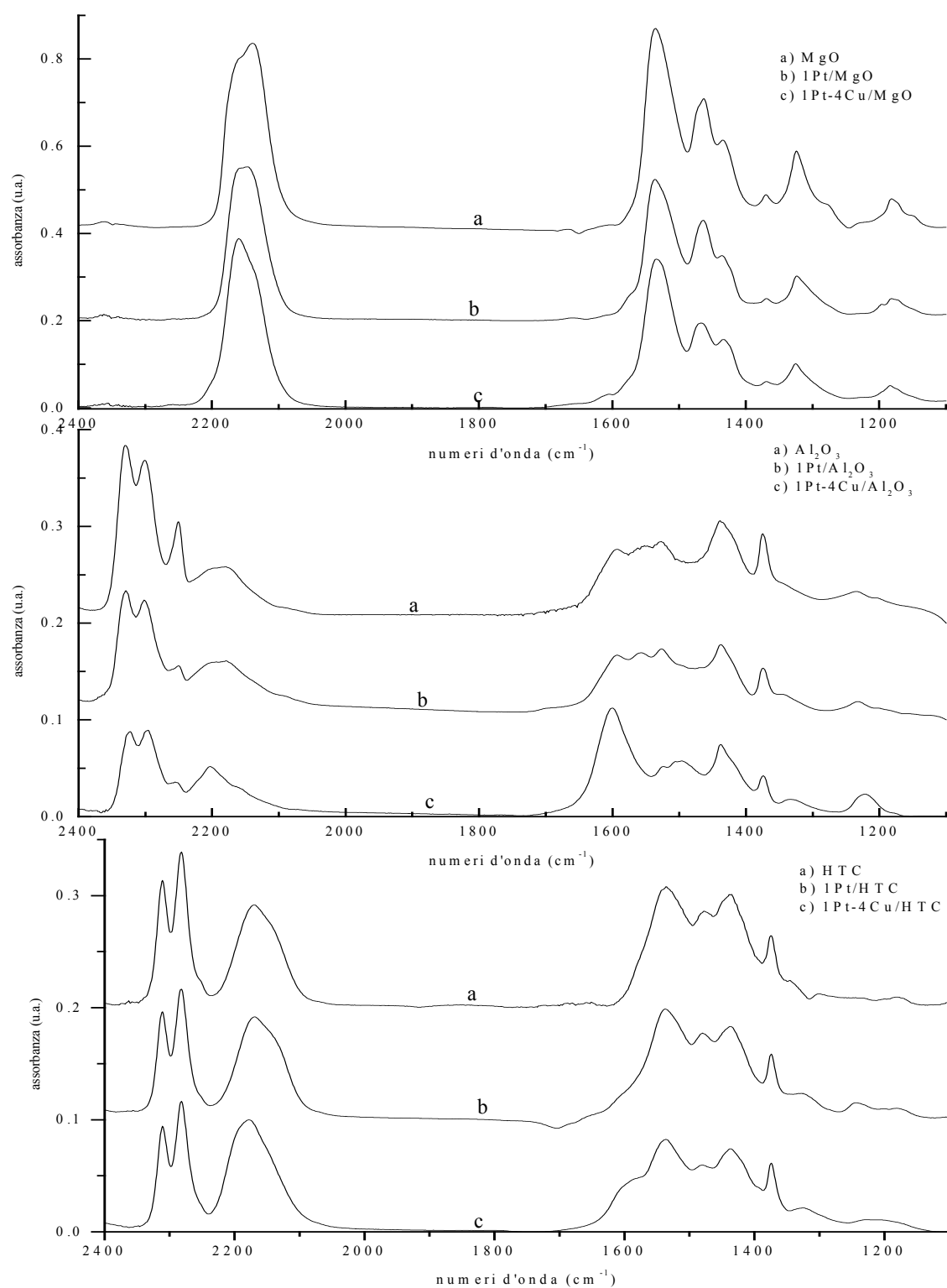


Figura 3.42 Spettri di CH_3CN adsorbito su campioni contenenti Pt e/o Cu supportati su MgO , Al_2O_3 e HT650-C388 (HTC; campione coimpregnato) [146].

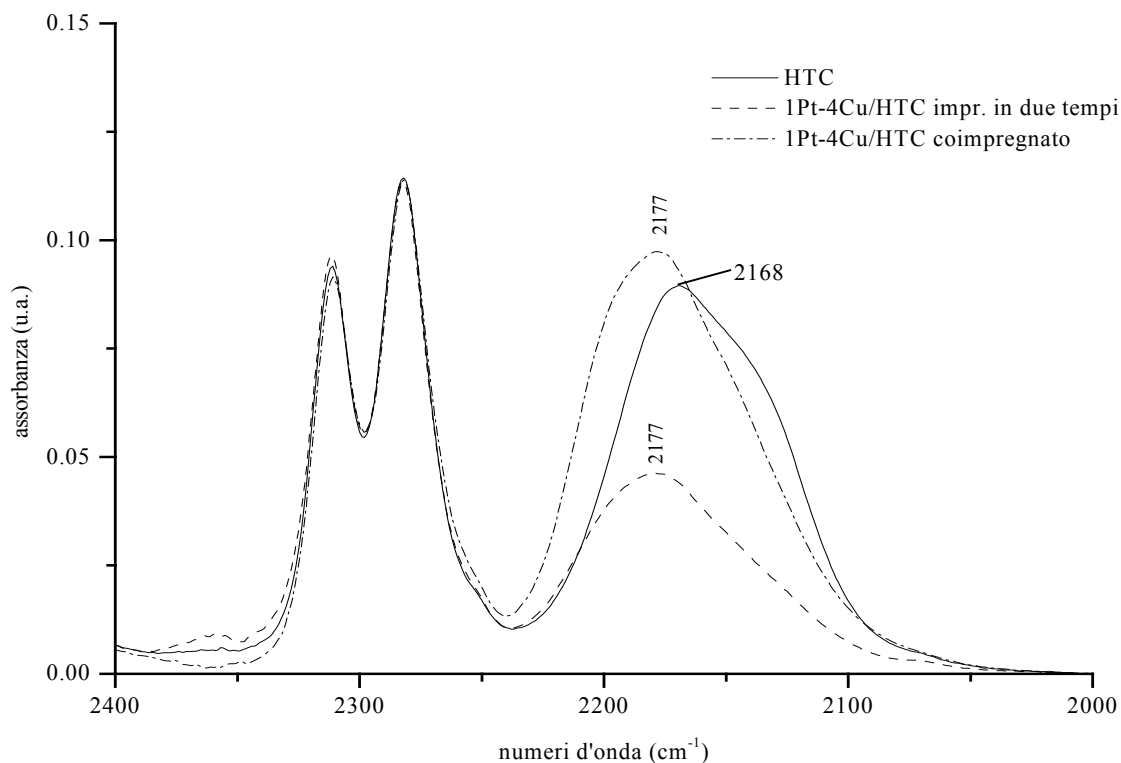


Fig. 3.43 Spettri di CH_3CN adsorbito su HT650-C388, 1Pt-4Cu/HT650- C388 e 1Pt-4Cu/HT 650-C388 coimpregnato, nella regione degli stretching del legame $\text{C}\equiv\text{N}$ [146].

Monossido di Carbonio (CO)

L'interazione del CO con i siti di adsorbimento superficiali può essere compresa prendendo in considerazione la configurazione elettronica della molecola in termini di orbitali molecolari. Di particolare interesse sono quegli orbitali, detti di frontiera, coinvolti nella formazione dei legami, rappresentati, nel caso del CO, dall'orbitale pieno 5σ debolmente antilegante, con densità di carica localizzata in prevalenza sull'atomo di carbonio, e dagli orbitali antileganti degeneri vuoti $2\pi^*$. L'ordine di legame della molecola risulta pari a tre.

Il CO può coordinarsi con orientazione end-on, tramite il doppietto non legante, su un centro metallico, se questo ha a disposizione orbitali d liberi, oppure con orientazione side-on; tuttavia, non sono noti complessi stabili di quest'ultimo tipo, in quanto sfavoriti energeticamente.

La forza dell'interazione CO-sito adsorbente e, di conseguenza, la frequenza dello *stretching* carbonilico sono determinate dal compromesso fra due opposti effetti:

- donazione σ del doppietto elettronico nell'orbitale debolmente antilegante 5σ del CO ad orbitali d vuoti del sito adsorbente, con conseguente aumento della $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ rispetto alla frequenza della molecola libera (2143 cm^{-1});
- retrodonazione π dagli orbitali d pieni del sito adsorbente agli orbitali $2\pi^*$, fortemente antileganti di CO, con conseguente diminuzione dell'ordine di legame C-O e spostamento della frequenza di *stretching* al di sotto di 2143 cm^{-1} .

Il rapporto fra i contributi dei legami σ e π dipende dalle caratteristiche del sito adsorbente (natura chimica, stato di ossidazione, stato di coordinazione). Nel caso di ioni metallici ad elevato stato di ossidazione il contributo del legame σ è elevato, mentre quello del legame π è relativamente piccolo e il risultato è un aumento della $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ rispetto alla molecola libera. Nel caso di ioni a basso stato di ossidazione o di atomi metallici il ruolo del legame π è grande e la frequenza di stiramento del legame $\text{C}\equiv\text{O}$ risulta uguale o minore a quello della molecola libera. In tabella 3.5 vengono riportati gli intervalli di numeri d'onda per tre tipi di complessi [146].

M^0CO	M^+CO	M^{2+}CO
$< 2100\text{ cm}^{-1}$	$2120\text{-}2160\text{ cm}^{-1}$	$> 2170\text{ cm}^{-1}$

Tab. 3.5 Numeri d'onda relativi alle vibrazioni di *stretching* di CO in complessi di superficie.

L'uso di CO come molecola sonda nello studio delle proprietà delle fasi metalliche sui campioni ridotti ha permesso di stabilire che:

- su tutti i catalizzatori a base di ossidi misti a diverso rapporto Mg/Al, contenenti solo platino, la fase metallica mostra uguali proprietà, non risentendo della variazione del numero di siti basici di Brønsted e di siti acidi di Lewis;
- il platino sugli ossidi misti presenta proprietà molto più simili a quelle osservate per il campione di riferimento $1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ che non a quelle osservate per $1\text{Pt}/\text{MgO}$. La maggior parte degli atomi del platino si trova sotto forma di particelle che presentano faccette regolari sufficientemente

estese da dare origine a forti fenomeni di accoppiamento dipolare e di spostamento chimico. Tuttavia, è rilevabile la presenza di una frazione di atomi di platino in forte interazione con il supporto, che origina carbonili con frequenze più basse di quelle normalmente attribuite al platino supportato, come riscontrato nel caso di 1Pt/MgO;

- sui campioni ridotti contenenti entrambi i metalli l'adsorbimento di CO evidenzia chiaramente la presenza di una lega platino/rame;
- la formazione della lega è più estesa se il supporto viene coimpregnato con Pt e Cu, piuttosto che impregnato in due tempi;
- la presenza della lega impedisce al platino (elemento attivo nella riduzione degli NO_x) di sinterizzare durante il trattamento idrotermale, conferendo al catalizzatore una maggiore stabilità a condizioni di temperatura e umidità che possono verificarsi all'interno di una marmitta catalitica.

NO e miscela NO/O₂

I catalizzatori, ossidati a 550°C, mostravano dopo invio di NO la formazione di diversi composti (Fig. 3.44): nei campioni con Pt si osservavano nitrosili Pt-NO (1670 cm^{-1}), nitrati (1550 cm^{-1}) e nitriti (1239 cm^{-1}), mentre in quelli con Cu erano presenti nitrosili terminali su Cu^+ o Cu^{2+} ($1840\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$) e Cu^0 , nitrati (1550 cm^{-1}) e nitriti (1236 cm^{-1}), oltre a piccole quantità di N_2O (2250 cm^{-1}). I campioni contenenti entrambi i metalli mostravano invece una situazione intermedia.

Nei catalizzatori ridotti a 350°C (Fig. 3.45) scomparivano quasi del tutto i nitrosili adsorbiti sulle diverse forme del rame (0, +1 e +2), mentre si accentuavano quelli sul Pt, con una diversificazione tra nitrosili terminali (1782 cm^{-1}) e pontati (1597 cm^{-1}), mentre rimaneva inalterata la formazione di nitriti (a $1230\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$) e di N_2O (2250 cm^{-1}).

Pertanto, la condizione più favorevole per la formazione di legami tra i metalli ed NO o NO_3^- sembrerebbe la presenza contemporanea di Pt ridotto e Cu parzialmente o totalmente ossidato.

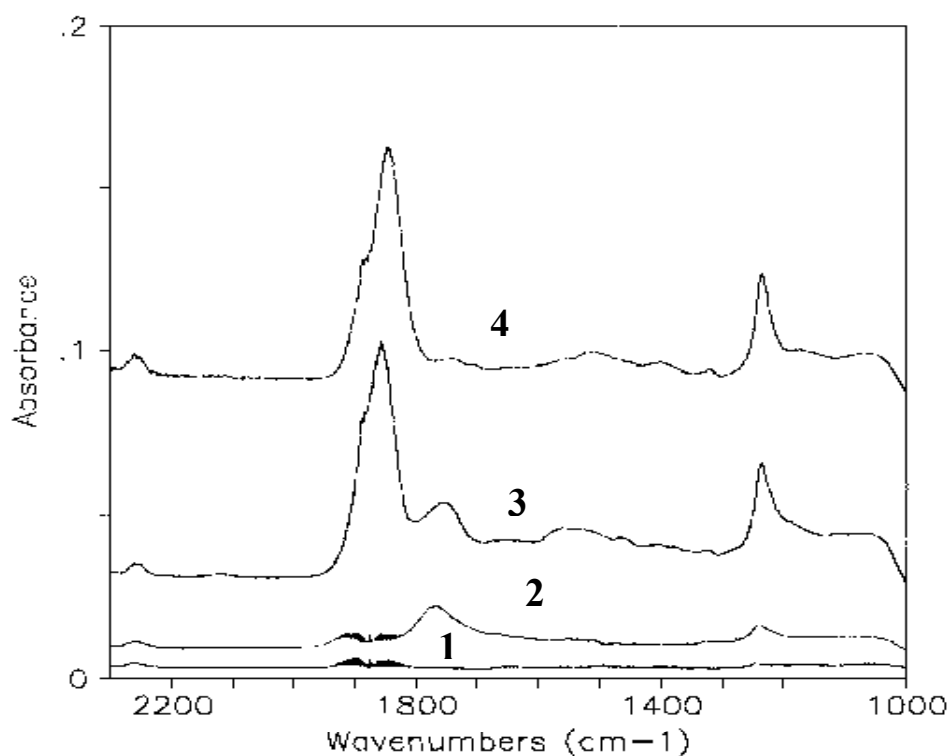


Fig. 3.44 Spettri FT-IR ottenuti per interazione di NO (5 mbar) su campioni precedentemente ossidati a 550°C; HT 650-C (1), 1Pt/HT 650-C (2), 1Pt-4Cu/HT 650-C (3), 4Cu/HT 650-C (4).

Dopo interazione con la miscela NO + O₂ (Fig. 3.46) si è osservato come il campione contenente solo Cu formasse prevalentemente nitriti, mentre gli altri campioni davano luogo a nitrati. Si evidenzia quindi come la presenza del Cu influenzi negativamente l'ossidazione dell'NO a temperatura ambiente, mentre riscaldando i campioni con Cu a temperature superiori a 300-350°C si ottiene una progressiva formazione di nitrati a scapito dei nitriti.

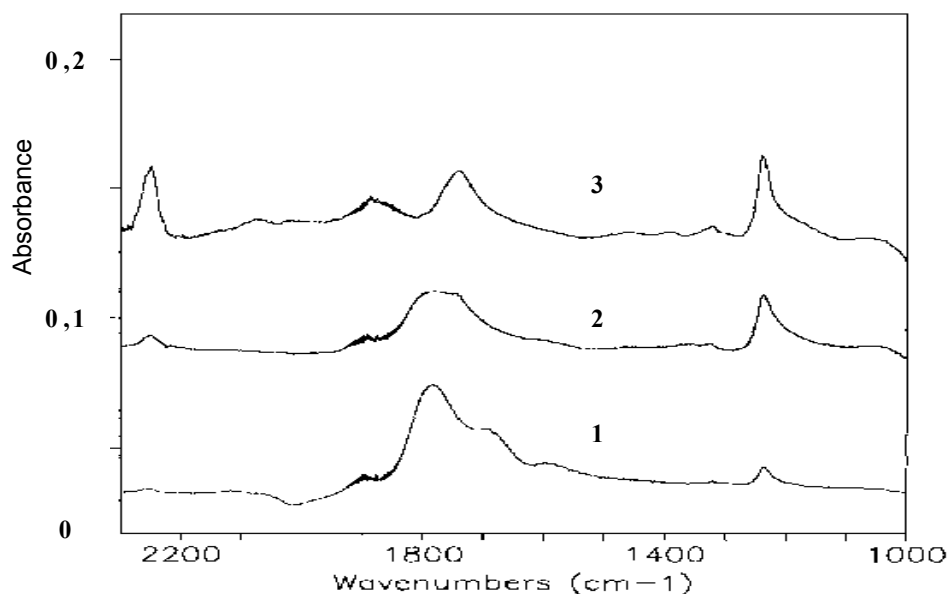


Fig. 3.45 Spettri FT-IR ottenuti per interazione di NO (5 mbar) su campioni precedentemente ridotti a 350°C; 1Pt/HT 650-C (1), 1Pt-4Cu/HT 650-C (2), 4Cu/HT 650-C (3) [146].

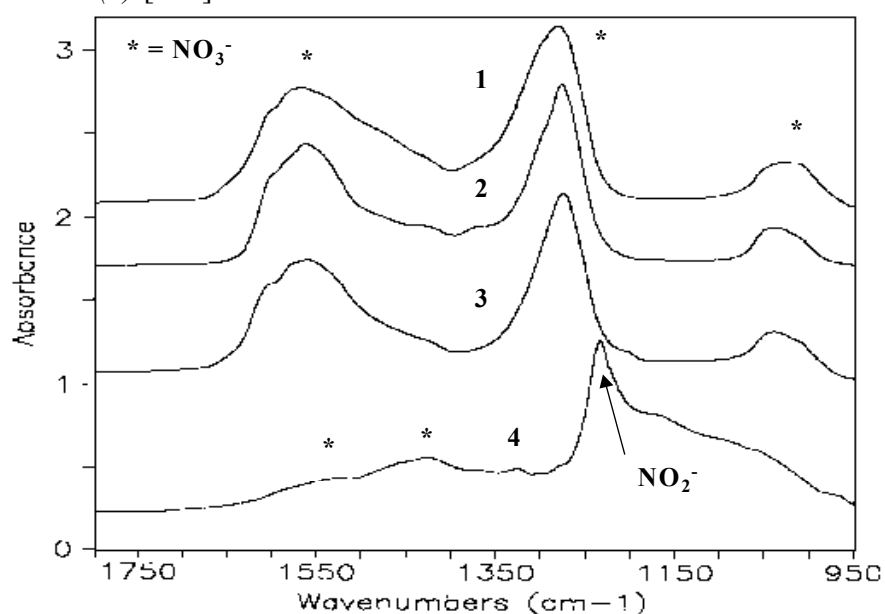


Fig. 3.46 Spettri FT-IR ottenuti per invio della miscela NO + O₂ a temperatura ambiente sui campioni HT 650-C (1), 1Pt/HT 650-C (2), 1Pt-4Cu/HT 650-C (3), 4Cu/HT 650-C (4) [146].

Le prove di desorbimento delle specie NO_x hanno evidenziato come l'ordine di stabilità di queste sulla superficie del catalizzatore vari a seconda della presenza e della natura dei metalli:

$$\text{HT 650-C} > \text{1Pt/HT 650-C} > \text{1Pt-4Cu/HT 650-C}$$

In particolare, per il campione 1Pt/HT 650-C riportato in figura 3.47, si può osservare come le specie nitrato inizino a desorbire a temperature maggiori di 350°C e siano completamente eliminate a $500\text{--}550^\circ\text{C}$.

La riducibilità con H_2 delle specie NO_x , formate durante la fase di accumulo, mostra un andamento opposto al precedente:

$$\text{HT 650-C} \ll \text{1Pt/HT 650-C} < \text{1Pt-4Cu/HT 650-C}$$

Questa prova, effettuata a 200 ed a 350°C , ha mostrato risultati uguali a quelli dell'ossidazione di NO visti precedentemente. A 200°C , il rame infatti sembra inibire sia la riduzione che l'ossidazione di NO , mentre a 350°C favorisce entrambe le reazioni. L'indagine IR ha inoltre rilevato come la reazione di accumulo dei nitrati avvenga tramite lo scambio carbonato/nitrato.

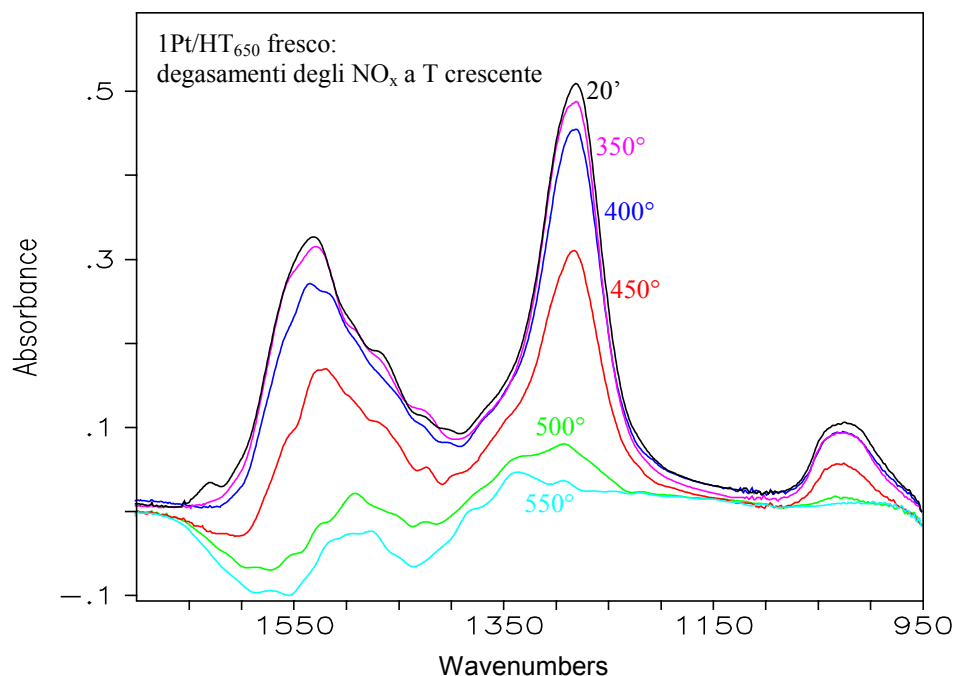


Fig. 3.47 Spettri FT-IR ottenuti per desorbimento delle specie nitrato adsorbite sul campione 1Pt/HT 650-C [146].

3.5.4 TRATTAMENTO IDROTERMALE

Per verificare la stabilità dei catalizzatori nelle condizioni operative reali è stato effettuato un trattamento idrotermale spinto a 800°C per 24 h in flusso di aria satura di H₂O sui campioni SRcom, 1Pt/HT 650-C e 1Pt-4Cu/HT 650-C. Il confronto tra le conversioni percentuali medie di NO per i tre campioni, prima e dopo il trattamento idrotermale, mostrava un netto calo di attività per SRcom e 1Pt/HT 650-C, con una minore diminuzione per 1Pt-4Cu/HT 650-C (Fig. 3.48). La maggiore stabilità di quest'ultimo campione rispetto a quello impregnato solo con platino può essere attribuita alla formazione di una lega bimetallica, individuata anche mediante analisi FT-IR (Fig. 3.49) [146].

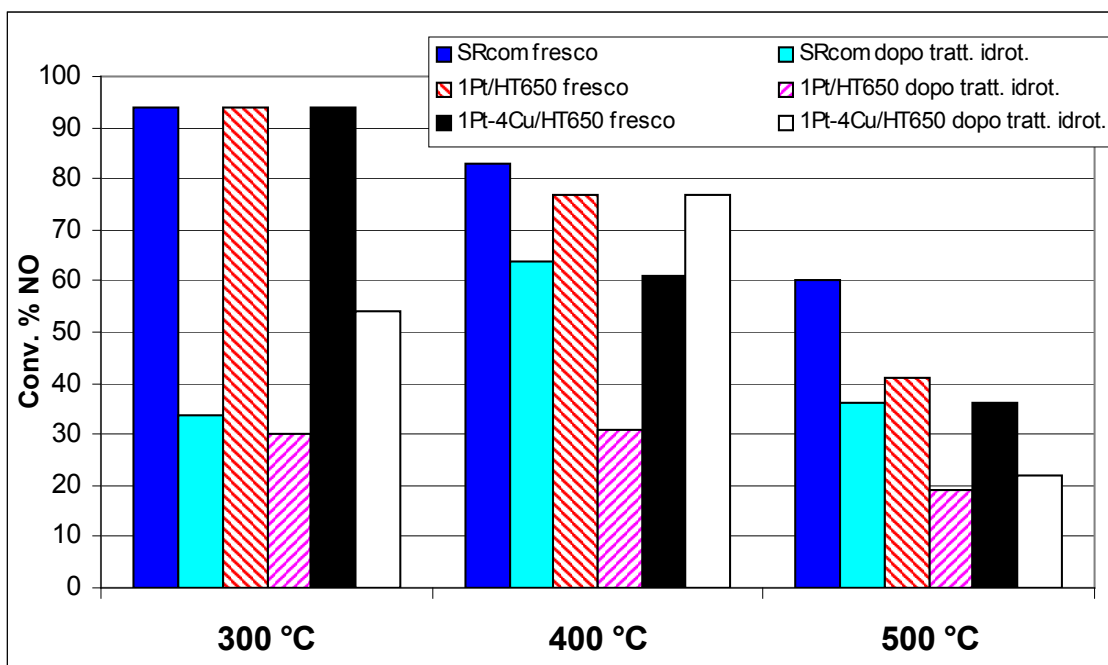


Fig. 3.48 Confronto tra le conversioni percentuali medie di NO in funzione della temperatura per i campioni SRcom, 1Pt/HT 650-C388 e 1Pt-4Cu/HT 650-C388 prima e dopo trattamento idrotermale [140].

Nella figura 3.49 è rappresentato l'effetto dell'invio di 50 mbar di CO sui tre campioni preridotti in H₂; sui campioni monometallici l'adsorbimento di CO porta alla formazione di carbonili lineari di Pt⁰ e Cu⁰ mentre non si formavano carbonati. L'adsorbimento di CO sui campioni bimetallici preridotti rivelava la presenza di una fase bimetallica Pt-Cu, nella quale ha luogo un trasferimento di elettroni dal Cu al Pt (che diventava pertanto δ⁻), con uno shift della banda dei

carbonili di Pt verso le basse frequenze (da 2065 a 2010 cm^{-1}), mentre quella dei carbonili di Cu si innalzava lievemente (da 2100 a 2110 cm^{-1}) [146].

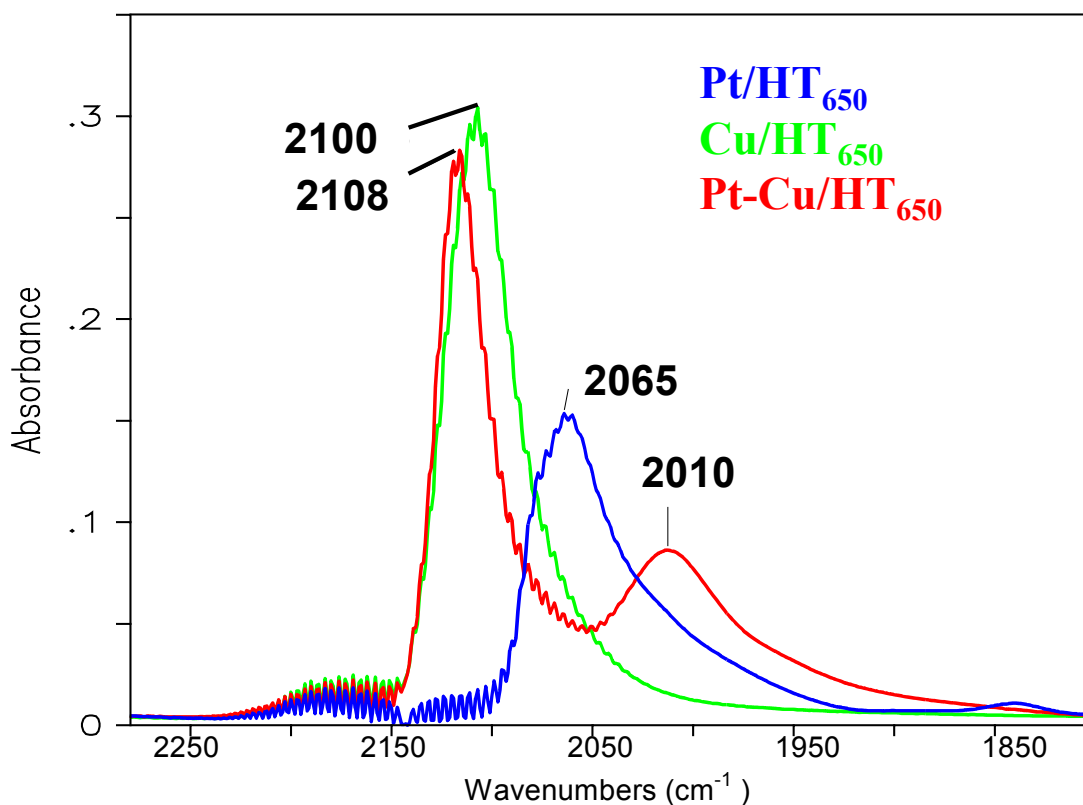


Fig. 3.49 Spetto FT-IR nel quale si vede la formazione di una fase bimetallica [146].

Effettuando il test con CO sul campione 1Pt/HT 650-C dopo trattamento idrotermale (Fig. 3.50A), si osserva una diminuzione di circa il 50-60% dell'intensità della banda a 2067 cm^{-1} [attribuita alle specie $\text{Pt}^0(\text{CO})$], evidenza di una minore accessibilità dei siti Pt, attribuibile ad una maggiore interazione con il supporto e/o alla sinterizzazione del metallo stesso [146]. Il catalizzatore 1Pt-4Cu/HT 650-C (Fig. 3.50B) mostra come il trattamento idrotermale favorisca e completi la formazione della fase bimetallica, con una intensificazione ed uno shift della banda dei carbonili di Pt verso frequenze più basse (da 2020 a 2000 cm^{-1}), mentre quella dei carbonili di Cu shifta da 2080 a 2060 cm^{-1} .

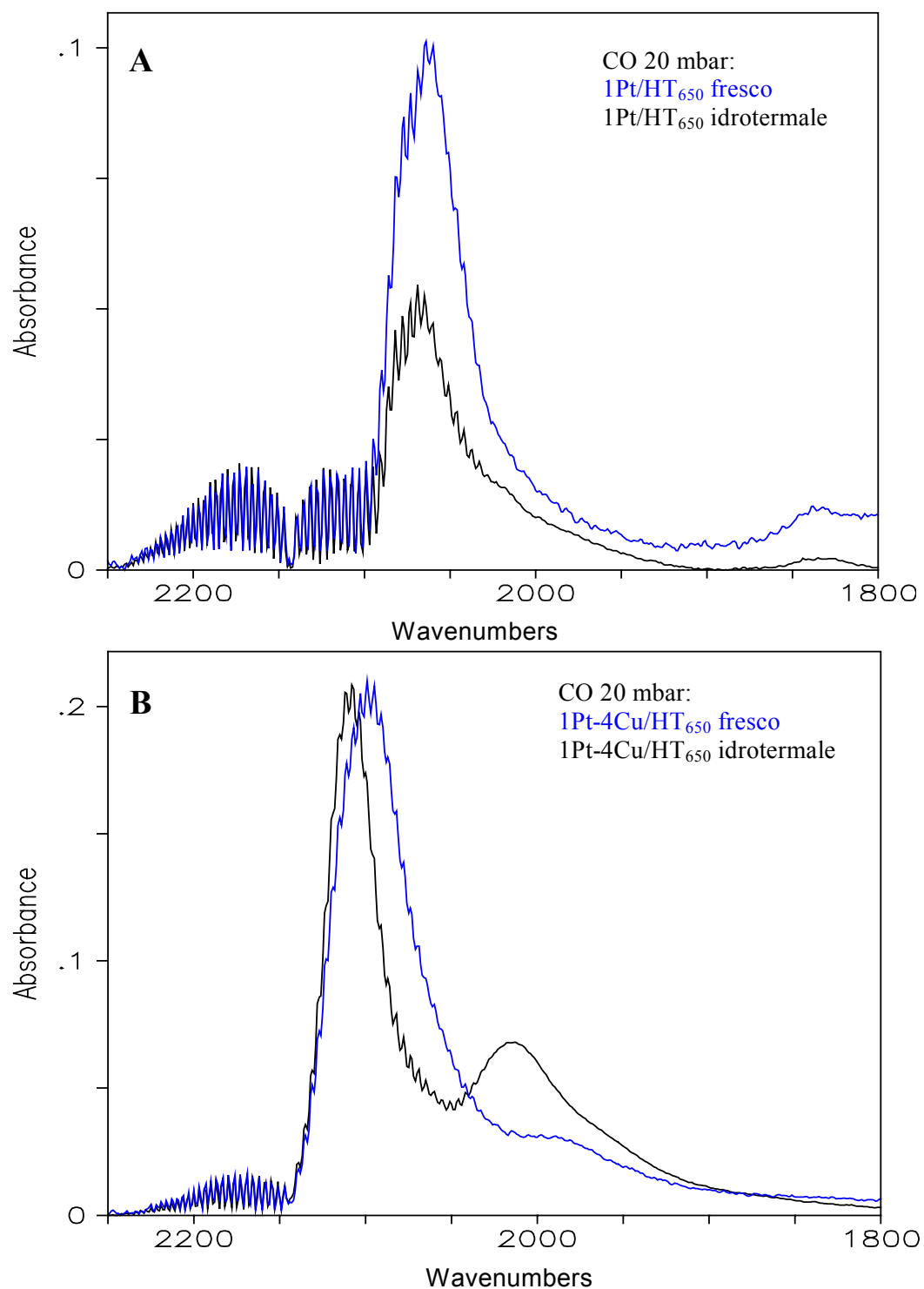


Fig. 3.50 Spetto FT-IR per invio di CO a temperatura ambiente sui campioni 1Pt/HT₆₅₀-C388 (A) e 1Pt-4Cu/HT₆₅₀-C388 (B) prima e dopo il trattamento idrotermale [146].

Concludendo l'utilizzo di NO e di miscele NO/O₂ a diverse temperature ha messo in evidenza che:

- in assenza di ossigeno, tutti i catalizzatori studiati non sono in grado di accumulare quantità apprezzabili di NO alle varie temperature studiate;
- in presenza di ossigeno, tutti i catalizzatori studiati sono in grado di accumulare, a temperatura ambiente, una elevata quantità di NO_x sotto forma di nitriti, che evolvono più o meno velocemente a nitrati;
- a temperatura ambiente l'evoluzione dei nitriti a nitrati è più veloce sui campioni contenenti anche il rame (probabilmente, semplicemente per un maggiore numero di siti metallici superficiali e non perché il rame abbia una qualche particolare funzione);
- a 350°C la capacità di accumulo dei campioni a base dell'ossido misto commerciale HT650-C388, in termini di quantità di nitrati accumulati, segue l'ordine: HT650-C388 > 1Pt/HT650-C388 \cong 1Pt-4Cu/ HT650-C388, ma la velocità di comparsa e trasformazione dei nitriti e quella di formazione dei nitrati segue l'ordine: 1Pt-4Cu/HT650-C388 > 1Pt/HT650-C388 > HT650-C388;
- a 350°C la capacità di riduzione, in presenza di idrogeno, degli NO_x accumulati segue l'ordine: 1Pt-4Cu/HT650-C388 > 1Pt/HT650-C388. Come atteso, sul supporto HT650-C388 puro l'idrogeno non ha praticamente effetto sulle specie NO_x;
- a 200°C la riducibilità delle specie nitrato è minima sia per 1Pt/HT650-C388 che per 1Pt-4Cu/ HT650-C388.

4. PARTE SPERIMENTALE

4.1 SUPPORTI UTILIZZATI

L'attività precedente sui sistemi NSR è stata svolta nell'ambito di alcuni lavori di tesi; inizialmente è stato studiato un catalizzatore commerciale tipo [1-5], poi si è passati alla preparazione di alcuni catalizzatori con analoga composizione.

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato come riferimento il catalizzatore 17Ba1Pt/ γ -Al₂O₃ tipo "Toyota" (utilizzato anche nell'attività precedente [7-10]) contenente Pt (1,0% p/p) e Ba (17,0% p/p) supportati su γ -Al₂O₃ commerciale Sasol (PURALOX SBA-200), con un'area superficiale di 142 m²/g.

Inoltre, erano stati studiati catalizzatori supportati su ossidi misti Mg(Al)O ottenuti da composti idrotalciti commerciali. Nella precedente attività [5-8] il supporto migliore era stato ottenuto partendo dal composto idrotalcitico commerciale SASOL (C 388), riscaldata a 650°C (2°C/min) per 12h (HT 650-C388) sotto flusso di N₂.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati i medesimi supporti: γ -Al₂O₃ SASOL PURALOX SBA-200 e l'ossido misto Mg(Al)O ottenuto dal precursore commerciale SASOL riscaldato a 650°C (HT 650-C 388).

4.2 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI

I supporti γ -Al₂O₃ e Mg(Al)O (HT 650-C388) sono stati impregnati con le soluzioni contenenti le specie attive mediante impregnazione a bagnabilità incipiente (incipient wetness impregnation). Sono stati utilizzati due precursori per l'aggiunta del metallo nobile, un complesso nitroso ammoniacale di Pt (solubile in acqua) e una sospensione nanoparticellare di Pt (solubile in DiEtilenGlicol). La metodologia di preparazione dei catalizzatori è stata la seguente:

A. Catalizzatori a base del complesso di Pt

1. Campione 17Ba1Pt/ γ -Al₂O₃

- Impregnazione con Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ in NH₄OH (1.0% p/p di Pt); essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N₂ per 12h fino a 550°C (2°C/min).

- Impregnazione con $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (17.0% p/p di Ba); essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N_2 per 12h fino a 550°C (2°C/min).

2. *Campione 3Mg1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$*

- Impregnazione con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ in NH_4OH (1.0% p/p di Pt); essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N_2 per 12h fino a 550°C (2°C/min).
- Impregnazione con $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (3.0% p/p di Mg); essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N_2 per 12h fino a 550°C (2°C/min).

3. *Campione 1.5Mg8.5Ba1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$*

- Impregnazione con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ in NH_4OH (1.0% p/p di Pt); essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N_2 per 12h fino a 550°C (2°C/min).
- Coimpregnazione equimolare con $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (1.5% p/p di Mg) e $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (8.5% p/p di Ba); essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N_2 per 12h fino a 550°C (2°C/min).

4. *Campione 1Pt/HT 650-C 388*

- Impregnazione con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ in NH_4OH (1.0% p/p di Pt); essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N_2 per 12h fino a 550°C (2°C/min).

B. Catalizzatori a base di Pt Nanoparticellare [11]

1. *Campione 17Ba1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3_N$*

- Impregnazione con una sospensione di Pt nanostrutturato in DiEtilenGlicol (DEG; suffisso $_N$) (1.0% p/p di Pt); essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N_2 per 12h fino a 550°C (2°C/min).
- Impregnazione con $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (17.0% p/p di Ba); essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N_2 per 12h fino a 550°C (2°C/min).

2. *Campione 3Mg1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3_N$*

- Impregnazione con una sospensione di Pt nanostrutturato in DiEtilenGlicol (DEG; suffisso _N) (1.0% p/p di Pt), essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N₂ per 12h fino a 550°C (2°C/min).
- Impregnazione con Mg(CH₃COO)₂ (3.0% p/p di Mg); essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N₂ per 12h fino a 550°C (2°C/min).

3. *Campione 1.5Mg8.5Ba1Pt/γAl₂O₃_N*

- Impregnazione con una sospensione di Pt nanostrutturato in DiEtilenGlicol (DEG; suffisso _N) (1.0% p/p di Pt), essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N₂ per 12h fino a 550°C (2°C/min).
- Impregnazione con Mg(CH₃COO)₂ (1.5% p/p di Mg) e Ba(CH₃COO)₂ (8.5% p/p di Ba); essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N₂ per 12h fino a 550°C (2°C/min).

4. *Campione 1Pt/HT 650-C 388_N*

- Impregnazione con una sospensione di Pt nanostrutturato in DiEtilenGlicol (DEG; suffisso _N) (1.0% p/p di Pt), essiccazione per 12h fino a 80°C (5°C/min) e riscaldamento sotto flusso di N₂ per 12h fino a 550°C (2°C/min).

Tutti i catalizzatori sono stati formati in particelle di 0,250-0,600 mm, ridotti in flusso di H₂ (20 ml/min) ed He (80 ml/min) a 350°C per 1h ed attivati in un flusso di O₂ (20 ml/min) ed He (80 ml/min) a 80°C per 1h.

4.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

La caratterizzazione di un materiale permette di comprendere le sue caratteristiche, da come appare, alla struttura, alla composizione, fino ad alcune proprietà chimiche e fisiche.

Per riuscire ad avere queste informazioni è necessario utilizzare differenti tecniche, che in ogni caso prevedono l'interazione del campione da analizzare con una "sonda" che può essere o una radiazione elettromagnetica o una molecola che porti ad una interazione chimico-fisica differente (N₂, H₂, CO, O₂, NH₃, CO₂, ecc.).

Generalmente si preferisce utilizzare tecniche che permettano al campione di rimanere inalterato al termine dell'analisi e l'utilizzo delle radiazioni elettromagnetiche è una delle tecniche più utilizzate.

Il campo delle radiazioni utilizzabile varia da quelle a bassa energia (elevata lunghezza d'onda) come le micro onde o gli infrarossi, a quelli ad energia maggiore (elevata frequenza), come i raggi gamma o gli elettroni passando dagli ultravioletti ai raggi X.

Una volta che la radiazione raggiunge il campione abbiamo poi differenti risposte a seconda dell'interazione e possiamo avere quindi:

- la trasmissione della stessa radiazione, nel caso la radiazione possa attraversare il campione,
- la diffrazione e diffusione della radiazione incidente,
- l'emissione di radiazioni secondarie dal campione, con differente energia (elettroni, raggi X, ioni, ecc.),

4.3.1 XRD

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica che è utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali cristallini, in polvere o allo stato solido. Come sorgente di raggi X si utilizza un sistema composto da un filamento che viene attraversato dalla corrente ed è posizionato di fronte ad una griglia che si trova ad un potenziale maggiore. Il filamento emette elettroni per effetto termoionico, questi vengono accelerati verso l'anodo per la differenza di potenziale e vanno a collidere contro una targhetta di metallo (alluminio, rame, ecc.) posta in prossimità della griglia (l'anodo). Gli elettroni penetrano all'interno della targhetta e perdono energia per vari fenomeni. Tra questi vi è la perdita di energia per interazione degli elettroni con i nuclei atomici che causa emissione di raggi X (ogni particella carica sottoposta ad accelerazione emette radiazione elettromagnetica), e la emissione di raggi X caratteristici.

A seconda della natura del campione sotto esame la diffrazione a raggi X si divide in diffrazione su cristallo singolo (SC-XRD, single crystal X-ray diffraction) e diffrazione di polveri (XRPD, X-ray powder diffraction). La prima tecnica è in grado di dare informazioni tridimensionali sulla densità elettronica costituente il cristallo: tuttavia, la difficoltà di ottenere cristalli singoli e la complessità dell'analisi dei dati la rendono una tecnica non comune. Estremamente più diffusa è invece la diffrazione di raggi X di

polveri, che è molto più veloce ed economica, e permette di quantificare le varie fasi cristalline di un campione solido, e di ricavare anche informazioni sulla struttura cristallina e sulla dimensione dei cristalliti.

Con l'analisi XRD si riesce a determinare le fasi mineralogiche e quindi la composizione completa di numerosi campioni.

Un fascio monocromatico di raggi X che attraversa un minerale è spostato dagli atomi che costituiscono il minerale stesso. Ad uno specifico angolo di incidenza, i raggi X sono in fase e producono un fascio secondario intensificato. Il fascio diffratto si chiama riflessione del primo ordine (Fig. 4.1) e si ha quando la differenza di cammino ($AB + BC$) tra i fasci di raggi X diffusi dai piani di atomi è uguale a una volta la lunghezza d'onda. Questi fasci sono in fase e si combinano per formare un fascio secondario. Gli altri fasci dispersi, quelli mostrati dalle linee punteggiate, che non sono nelle condizioni predette, sono tagliati via e distrutti.

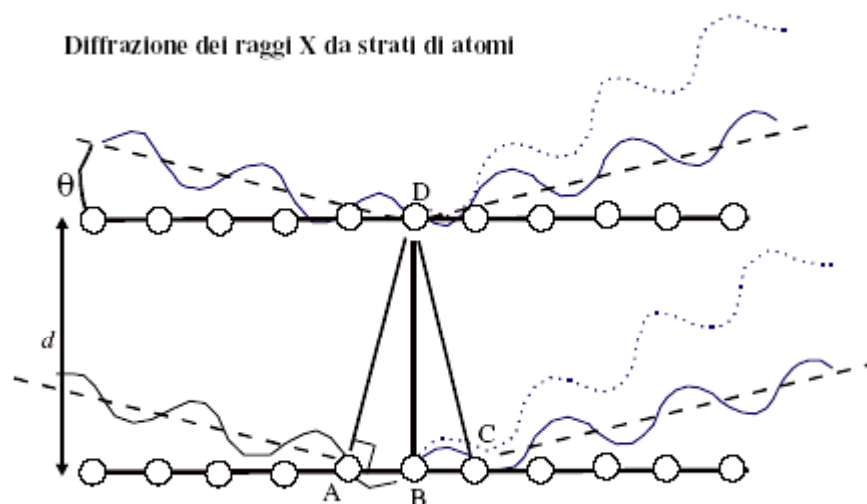


Fig. 4.1 *Riflessione del primo ordine* $d = BD, = ADB = BDC$.

La diffrazione si presenta anche quando la differenza della distanza percorsa dai raggi X diffusi da due strati di atomi adiacenti uguaglia due lunghezze d'onda. Il fascio risultante si chiama riflessione del secondo ordine (Fig. 4.2) e si ha quando la differenza di cammino ($EF + EG$) è uguale a due volte la lunghezza d'onda. Riflessioni di ordine maggiore si hanno ogni volta che la differenza di percorso è pari ad un numero multiplo intero della lunghezza d'onda.

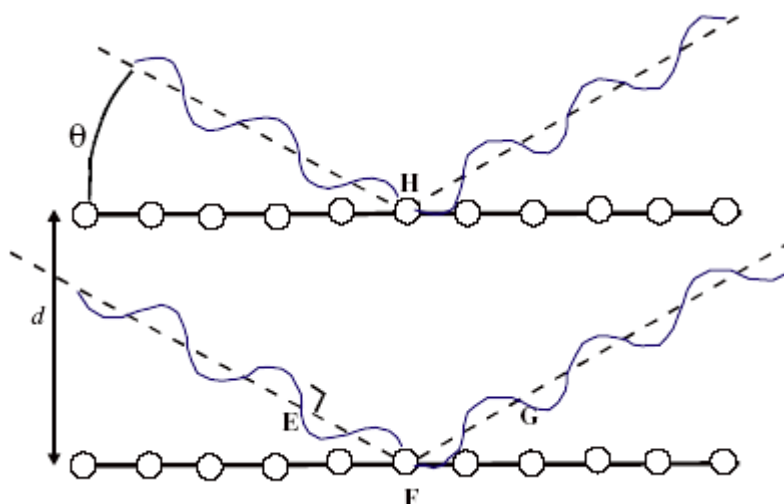


Fig. 4.2 Riflessione del secondo ordine $d = EH, = EHF = FHG$.

Per l'identificazione delle fasi viene utilizzata la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

λ = lunghezza d'onda incidente

d = spessore dello strato

n = numero intero

θ = angolo di riflessione

I diffrattogrammi sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Philips a goniometro verticale PW 1050/81, con catena di conteggio PW1710 (Fig. 4.3). L'analisi è stata effettuata con il metodo delle polveri utilizzando la radiazione Cu $K\alpha$, monocromatizzata per mezzo di un filtro di Ni ($\lambda = 0,15418$ nm; 40kV, 25mA) ed investigando l'intervallo di 2θ da 4 a 80° . I valori di d ottenuti sono stati confrontati con quelli riportati in letteratura [12].

La direzione del fascio primario di RX rimane costante perché il campione ruota intorno ad un asse normale al fascio primario. I fasci diffratti che arrivano sul detector, solidale con un goniometro, sono riportati come picchi su una carta. Il diffrattometro è disegnato in modo che il braccio del goniometro ed il detector solidale con esso, ruotino il doppio rispetto alla direzione del campione. Così mentre il campione ruota di un angolo θ , il detector ruota di angolo 2θ che risulta così l'angolo letto dal goniometro. La geometria del diffrattometro è tale che soltanto i grani dei minerali i cui piani di reticolo sono paralleli alla superficie del portacampione potranno contribuire al fascio secondario di riflessione che arriverà al detector.

E' per questa ragione che le particelle della polvere devono essere piccole per assicurare la presenza di un gran numero di grani ben posizionati.

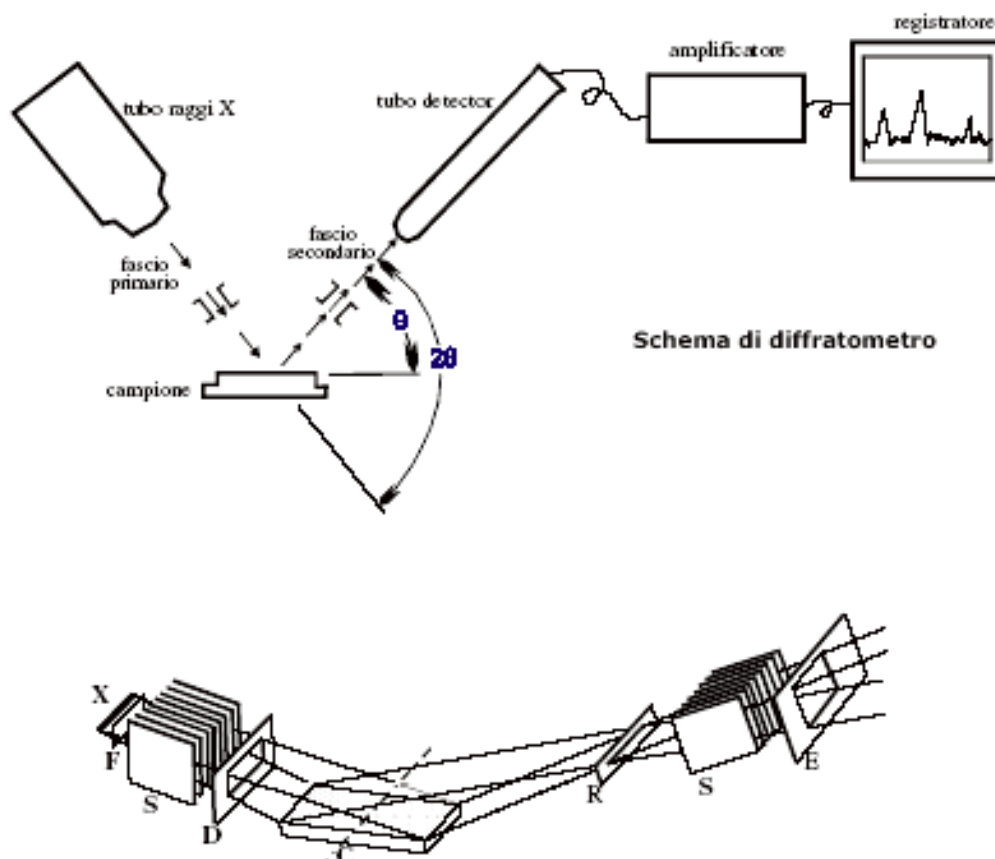


Fig. 4.3 Schema del diffrattometro a polveri. cammino dei raggi X in un diffrattometro di polveri. Da: X = sorgente lineare, attraverso F = filtro, S = fenditura di Soller, D = fenditura di divergenza, C = campione di polveri, R = fenditura di focalizzazione, S = fenditura di Soller, E = fenditura (che elimina i raggi X diffusi), fino al contatore.

4.3.2 DETERMINAZIONE DELL'AREA SUPERFICIALE

La determinazione dell'area superficiale totale è stata misurata applicando il modello di BET (Brunauer, Emmett e Teller), basato sulla considerazione, che il ricoprimento della superficie da parte di un monostato di gas può avvenire solo a certi determinati valori di pressione relativa del gas utilizzato [13].

Altri presupposti sono che:

1. la superficie sia omogenea,
2. le molecole adsorbite siano fisse nel sito di adsorbimento,
3. che tra le molecole adsorbite non vi siano interazioni laterali,

Inoltre la teoria BET presuppone che le molecole possano essere adsorbite in strati multimolecolari; che l'energia di adsorbimento del primo strato è costante e che l'energia di adsorbimento degli strati successivi è uguale all'energia di condensazione del vapore.

L'equazione dell'isoterma di adsorbimento delle molecole su una superficie solida può essere semplificata come segue:

$$V/V_{\text{mon}} = (1 - p/p_0)$$

V = volume totale adsorbito,

V_{mon} = volume di saturazione con un monostrato di molecole,

p = pressione del gas adsorbito

p_0 = pressione di saturazione del gas.

Da tale equazione si può risalire al numero di molecole necessarie al ricoprimento della superficie, per cui nota l'area della sezione della molecola di gas utilizzato, nella fattispecie $0,162 \text{ nm}^2$ per l' N_2 , per semplice moltiplicazione si può ricavare l'area della superficie del campione.

L'analisi è stata condotta per adsorbimento di N_2 a -196°C con un SORPTY 1750 (Carlo Erba), utilizzando il modello BET semplificato con una accuratezza del 10% circa. Il campione è stato precedentemente riscaldato ($T = 200^\circ\text{C}$) sotto vuoto per desorbire le molecole presenti, inviando poi l' N_2 sul campione termostato in azoto liquido. Dalle misura della variazione di pressione, lo strumento risale alla quantità di N_2 adsorbito e quindi calcola l'area superficiale.

4.3.3 DETERMINAZIONE DELLA POROSIMETRIA

Una caratteristica importante dei materiali è rappresentata dalla porosità: essa infatti ricopre un ruolo primario nei meccanismi di diffusione dei gas all'interno dei catalizzatori e di conseguenza all'assorbimento e alla riduzione degli NO_x .

La determinazione è stata condotta per adsorbimento di N_2 a -196°C utilizzando un MICROMERITICS ASAP 2020. Il campione è stato mantenuto a temperatura costante in un bagno di N_2 liquido. L'accuratezza dello strumento è del 2-3% con una riproducibilità dell'1-3% in funzione delle caratteristiche del campione. La determinazione del volume e della distribuzione dei pori è stata effettuata utilizzando l'isoterma di desorbimento del campione ed ipotizzando pori di forma cilindrica, con un

adsorbimento solo di tipo fisico (teoria di Wheeler). Il modello matematico utilizzato era quello di BJH e l'intervallo delle dimensioni dei pori misurabile era compreso fra 2-100 nm.

4.3.4 DETERMINAZIONE DELLA DISPERSIONE METALLICA

Una caratteristica importante dei materiali è rappresentata dalla dispersione della fase attiva. Misure di chemiadsorbimento di H₂ permettono di avere informazioni sulla dispersione della fase attiva e sulla dimensione media delle particelle metalliche.

Le misure di chemiadsorbimento sono state eseguite utilizzando uno strumento ASAP 2020 Chemi (Micromeritics), pretrattando ciascun campione (300-500 mg) a 100°C in flusso di He per 30 min con una rampa di 10°C/min. Si procede quindi portare il campione sotto vuoto alla temperatura a 350°C, con una rampa di 10°C/min, per 5 min. Successivamente il campione viene ridotto con un flusso di H₂ a 350°C per 2 h, alla stessa temperatura si effettua una ulteriore evacuazione a 350°C per 2 h con He. In queste condizioni il campione viene portato a 35°C, sempre con una rampa di 10°C/min. Viene quindi effettuata una prova di tenuta a 35°C riempiendo il portacampione di He e controllando il mantenimento della pressione, con una tolleranza di 10 µmHg, alla quale segue una ulteriore evacuazione di 20 min. Dopo queste operazioni di pretrattamento viene effettuata l'analisi in flusso di H₂.

I dati sono raccolti a differenti valori di pressione e sono riportati in un grafico diagrammando il volume di H₂ fisi assorbito e chemiadsorbito in funzione della pressione all'interno del portacampione.

Dopo l'analisi viene effettuata una evacuazione del contenuto del portacampione e si ripete nuovamente l'analisi per valutare l'idrogeno fisi assorbito. Dalla differenza tra i valori riportati sulle due curve relativamente alla quantità di H₂ adsorbito si può calcolare la quantità chimicamente adsorbita.

Il calcolo della dispersione del metallo è effettuato tramite la formula:

$$\% M_{\text{disp}} = [(100\% \times 100\%)/22414^*] \times [(V \times SF_{\text{calc}})/(\% \text{peso}/W_{\text{atomico}})]$$

%M_{disp} = dispersione percentuale del metallo,

V = (cm³/g STP) volume di H₂ chemiadsorbito calcolato come differenza tra il valore ottenuto attraverso la prima analisi e quello ottenuto dall'analisi ripetuta,

SF_{calc} = fattore stechiometrico calcolato,

% peso = percentuale in peso del metallo del campione in analisi,

W_{atomico} = peso atomico del metallo (g/mole),

* = volume occupato da una mole di gas (cm^3 STP/mole di gas),

L'area superficiale del metallo viene invece calcolata attraverso la formula:

$$M_{\text{sa}} = (6.023 \times 10^{23} / 22414^*) \times V \times S_{\text{fcalc}} \times A_{\text{area}}$$

M_{sa} = area superficiale metallica (m^2/g di campione)

V = (cm^3/g STP) volume di H_2 chemiadsorbito calcolato come differenza tra il volume ottenuto attraverso la prima analisi e quello ottenuto dall'analisi ripetuta,

S_{fcalc} = fattore stechiometrico calcolato,

A_{area} = area della sezione di un atomo di metallo attivo (m^2/atomo),

Le dimensioni dei cristalli vengono invece calcolate attraverso la seguente formula:

$$D = 6 / (A_{\text{sm}} \times \rho)$$

D = dimensioni dei cristalli (nm),

A_{sm} = area superficiale metallica (m^2/g di metallo),

ρ = densità del metallo,

L'accuratezza dello strumento è del 2-3% con una riproducibilità dell'1-3% in funzione delle caratteristiche del campione.

4.3.5 ANALISI TPR/O

L'interazione chimica con determinate molecole porta a conoscere alcune caratteristiche del catalizzatore. Una tecnica utilizzata è quella della riduzione e/o ossidazione in programmata di temperatura. Le misure di TPR/O dei catalizzatori, si basano sulla variazione di composizione che subisce un flusso costituito, generalmente, da un gas inerte come He o Ar, fra l'ingresso e l'uscita del porta campione. Tale variazione genera un segnale da parte del detector a conducibilità termica (TCD) linearmente proporzionale alla variazione stessa.

Dati quantitativi si possono ricavare tramite calibrazione con quantità note della specie desorbita. Al carrier viene miscelata la specie gassosa in concentrazione nota e della quale si vuole determinare l'interazione con il solido in esame. La specie gassosa interagente generalmente è H_2 o O_2 .

I profili di riduzione ed ossidazione dei catalizzatori sono stati ottenuti utilizzando uno strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer (ThermoQuest). Il catalizzatore è stato pre-trattato e successivamente analizzato:

1. pretrattamento in flusso di N_2 da temperatura ambiente a 200°C ($8^\circ\text{C}/\text{min}$) e successivo raffreddamento fino a 60°C ,
2. riduzione in flusso di H_2 al 4,86% in He (14 ml/min) da 60°C a 500°C ($8^\circ\text{C}/\text{min}$) ed isoterma di 3h. Successivo raffreddamento in flusso di He fino a 60°C ,
3. ossidazione in flusso di O_2 al 5% in He (14 ml/min) da 60°C a 500°C ($8^\circ\text{C}/\text{min}$) ed isoterma di 3h. Successivo raffreddamento in flusso di He fino a 60°C ,
4. riduzione in di H_2 al 4,86% in He (14ml/min) da 60°C a 500°C ($8^\circ\text{C}/\text{min}$) ed isoterma di 3h. Successivo raffreddamento in flusso di He fino a 60°C .

Lo strumento è collegato ad un computer tramite un software fornito con lo strumento.

4.4 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO

L'impianto utilizzato per le prove catalitiche (Fig. 4.4) è costituito da una serie di linee di gas campione collegate mediante valvole al reattore.

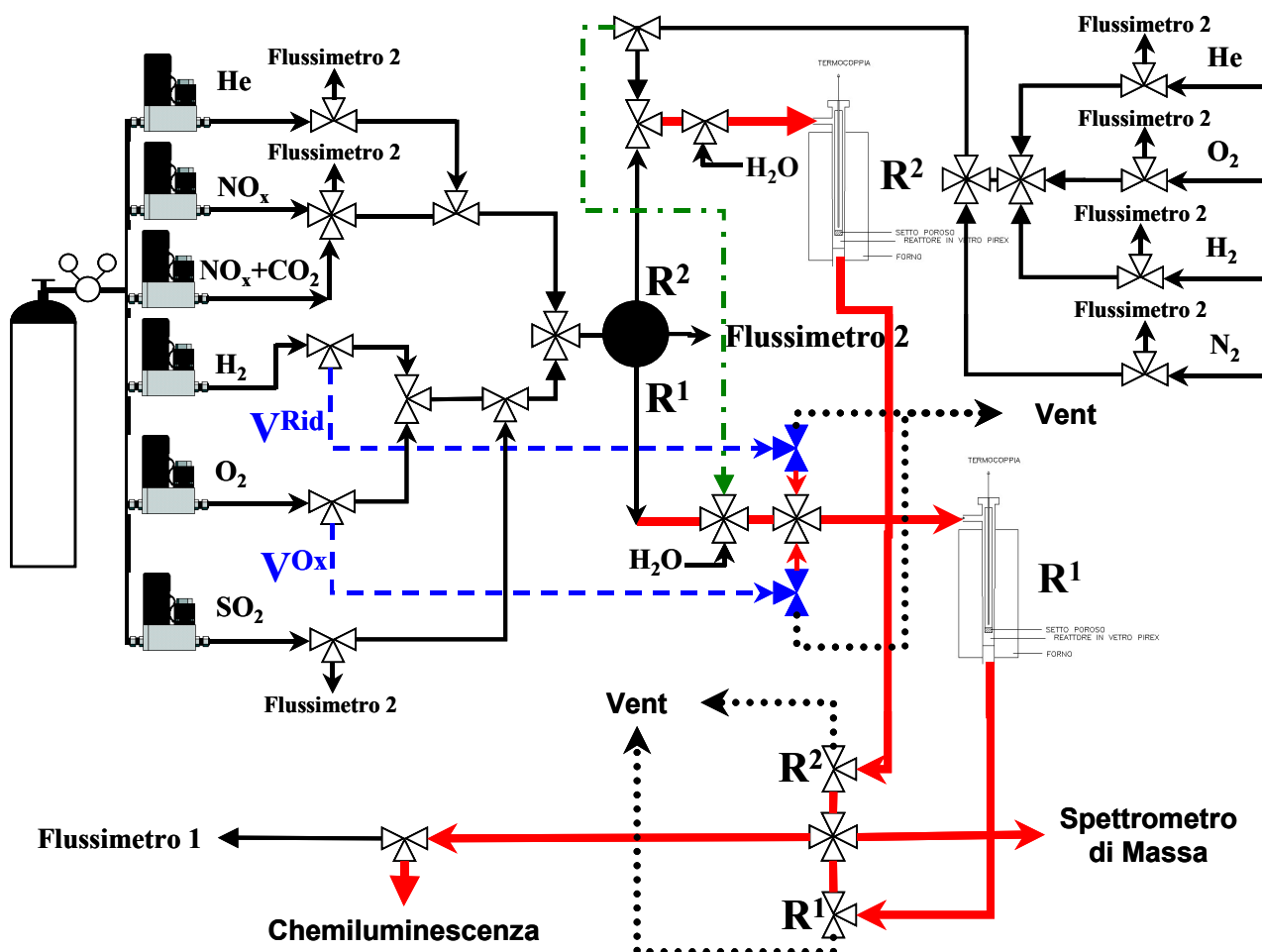


Fig. 4.4 Schema dell'impianto.

Il microreattore in quarzo (Fig. 4.5), è posizionato all'interno di un fornello riscaldato elettricamente mediante fasce riscaldanti (0-800°C). I gas, regolati mediante mass flow-meters opportunamente tarati, entrano dall'alto del reattore ed attraversano lo strato di catalizzatore, adagiato su un setto poroso. All'interno del reattore è inserita una termocoppia, che permette di misurare la temperatura del letto catalitico (Fig. 4.5). I prodotti in uscita dal reattore passano in una linea riscaldata a 120-140°C, dalla quale sono prelevati in continuo mediante un tubo capillare ed inviati alla camera di

ionizzazione dello spettrometro di massa ed ad un analizzatore per chemiluminescenza posti in parallelo tra loro.

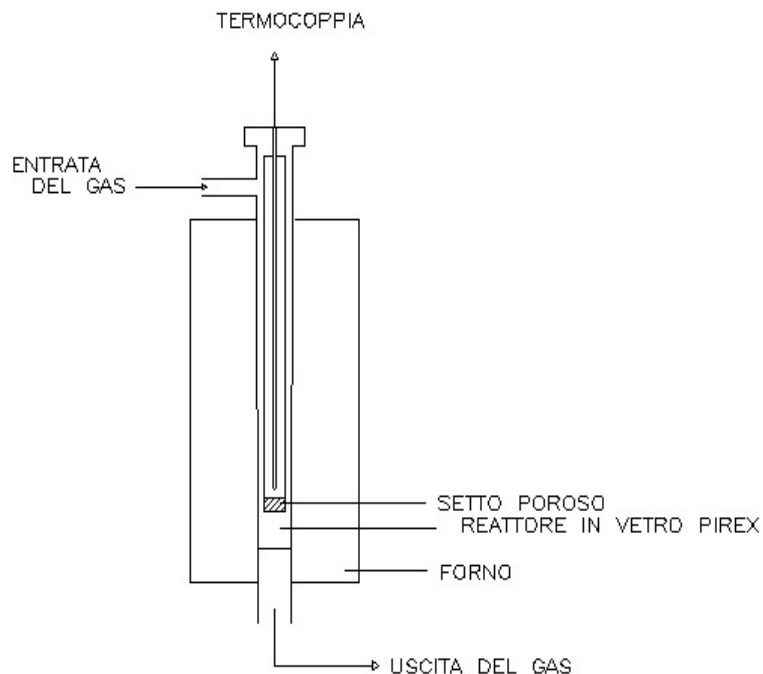


Fig. 4.5 *Schema del microreattore in quarzo.*

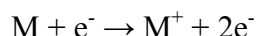
4.5 STRUMENTAZIONE

Per la raccolta dei risultati sperimentali si sono utilizzati due strumenti accoppiati, che lavoravano in continuo: uno spettrometro di massa a quadrupolo ed un analizzatore per chemiluminescenza. Quest'ultimo presentava un tempo di risposta più rapido ed una precisione superiore a quella dello spettrometro di massa (ppb).

4.5.1 SPETTROMETRO DI MASSA A QUADRUPOLO

La spettrometria di massa [14] (Fig. 4.6) consiste nel convertire i componenti in ioni gassosi all'interno di una camera di ionizzazione. Lo ione molecolare e i vari ioni che si originano per frammentazione all'interno della camera di ionizzazione, vengono discriminati sulla base del rapporto massa/carica all'interno di un analizzatore e rivelati da un detector.

La camera di ionizzazione (Fig. 4.7) è costituita da un cilindro tenuto sotto alto vuoto (10^{-6} atm) e attraverso la ionizzazione elettronica avviene la ionizzazione. Praticamente un filamento di tungsteno incandescente emette un fascio di elettroni che, accelerati verso un anodo posto dalla parte opposta al filamento, acquistano un'elevata energia (ca. 70 eV). Quando questi elettroni vengono a contatto con la sfera elettronica di una molecola (impatto elettronico), le trasferiscono la loro energia, provocando l'espulsione di un elettrone con formazione di un radicale catione:



Lo ione molecolare (M^+) ottenuto è uno ione radicale che ha un rapporto massa/carica = massa della molecola.

Tutti gli ioni positivi che si sono formati vengono respinti da una piastra, tenuta ad un potenziale positivo, verso una serie di piastre forate, tenute a potenziale positivo crescente, dette piastre acceleratrici. Nel loro tragitto gli ioni subiscono un'accelerazione proporzionale al potenziale V delle piastre acceleratrici e vengono espulsi, attraverso una fenditura di uscita, con un'energia cinetica $\frac{1}{2}mv^2 = zV$ (z è la carica degli ioni; in genere, $z = 1$).

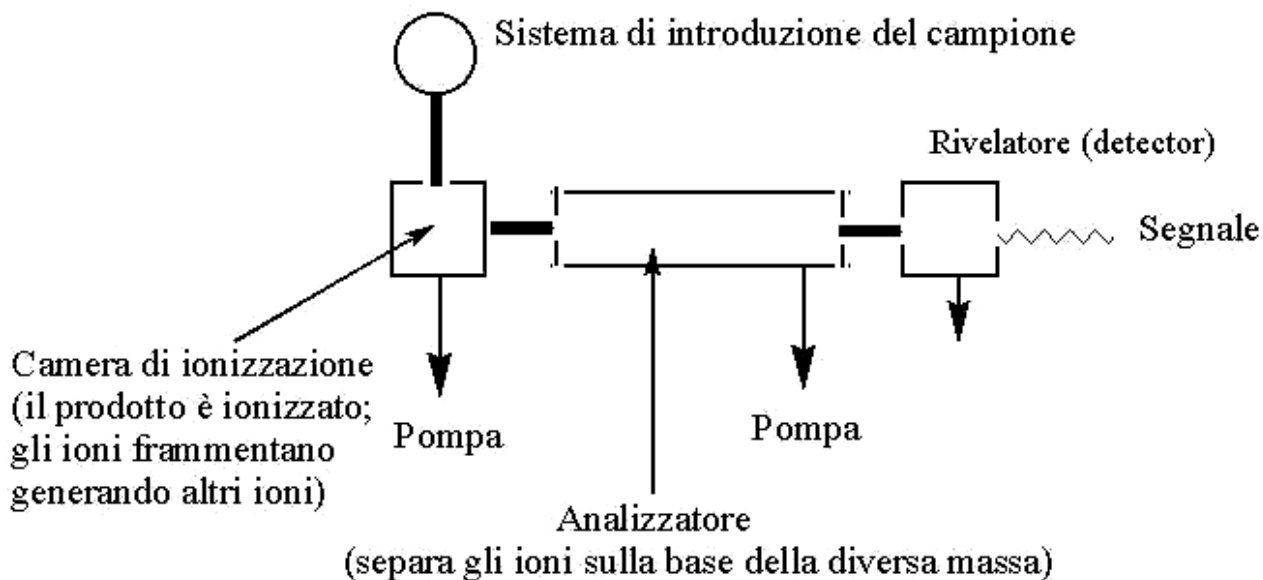


Fig. 4.6 Schema Spettrometro di massa.

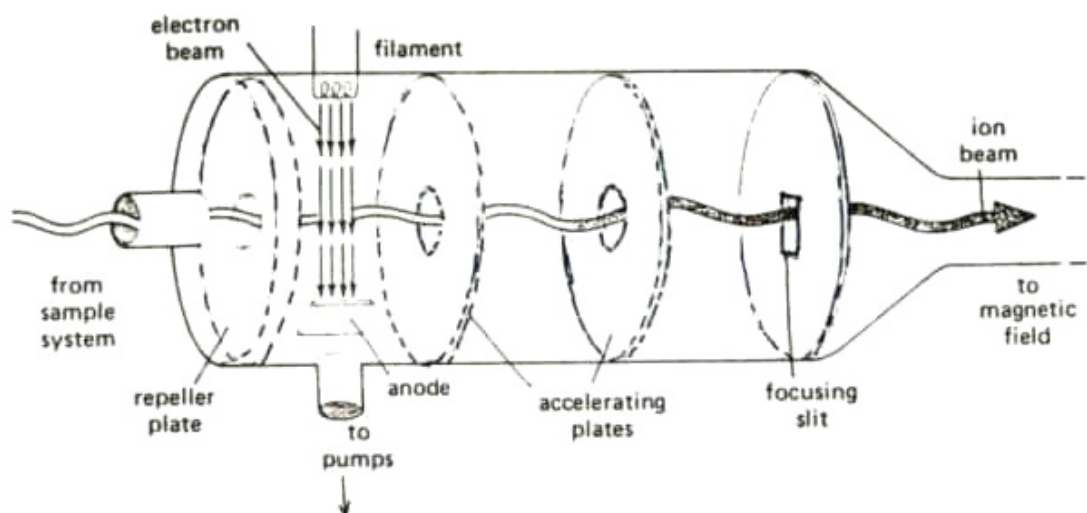


Fig. 4.7 Schema camera di ionizzazione.

L'analizzatore a quadrupolo è costituito da quattro barre cilindriche metalliche (Fig. 4.8), lunghe ca. 20 cm, che delimitano il "cammino" percorso dagli ioni provenienti dalla camera di ionizzazione e diretti al detector. Le barre sono mantenute ad un potenziale elettromagnetico oscillante, in modo che quando le due sbarre verticali hanno potenziale positivo quelle orizzontali l'hanno negativo, e viceversa. Gli ioni positivi, accelerati dalle piastre acceleratrici, entrano nel tunnel delimitato dalle barre e vengono respinti dai poli positivi ed attratti dai negativi. Tuttavia, a causa dell'oscillazione del quadrupolo gli ioni assumono una traiettoria sinusoidale e finiscono con lo scaricarsi su una delle barre, tranne quelli che, per un certo valore di frequenza di oscillazione, hanno un'energia cinetica tale per cui il moto diventa sinusoidale e riescono ad uscire dal tunnel ed entrare nel sistema di rivelazione (fotomoltiplicatore). Operando quindi una scansione di frequenza di oscillazione del campo è possibile far uscire ioni a massa molecolare crescente. Rispetto all'analizzatore a tubo il quadrupolo ha una risoluzione più bassa (< 1000), ma tempi di scansione più bassi e un minor costo. Gli ioni che si scaricano su una delle barre negative vengono immediatamente portati via tramite il sistema di vuoto in modo da lasciare libero l'analizzatore.

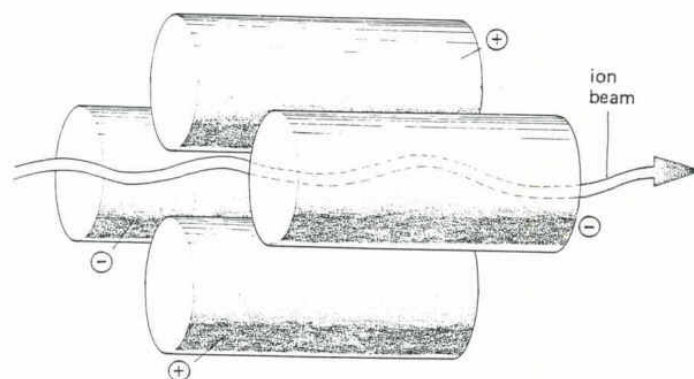


Fig. 4.8 *Analizzatore a quadrupolo.*

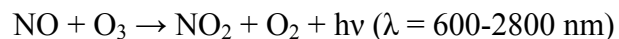
Per le analisi è stato utilizzato uno spettrometro di massa a quadrupolo VG SX-200 interfacciato ad un personal computer, per seguire in tempo reale l'andamento quali e quantitativo di prodotti e reagenti. L'andamento della reazione catalitica era monitorato osservando le variazioni nel tempo dei picchi fondamentali di frammentazione dei gas riportati in tabella 4.1. I dati forniti dallo strumento erano espressi come pressioni parziali e per trasformarli in valori di concentrazione (ppm) si sono utilizzate delle curve di taratura, lineari negli intervalli di concentrazione considerati, ottenute con miscele campione a concentrazione nota.

Gas	m/e	Abbondanza	Gas	m/e	Abbondanza
He	4	100	O ₂	32	100
H ₂ O	18	100	C ₃ H ₆	41	100
CO	28	100		44	26
H ₂	2	100	N ₂ O	44	100
SO ₂	64	100		30	31
	48	50	CO ₂	44	100
N ₂	28	100		28	11
	14	7	NO ₂	46	37
NO	30	100		30	100

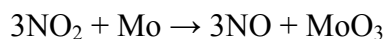
Tab. 4.1 *Abbondanze relative degli ioni di frammentazione dei gas utilizzati.*

4.5.2 CHEMILUMINESCENZA

La chemiluminescenza [14] si basa sulla reazione in fase gassosa tra NO ed O₃ (prodotto dallo strumento), che produce una luminescenza linearmente proporzionale alla concentrazione di NO:



L'emissione di luce avviene quando le molecole di NO₂ eccitate elettronicamente decadono a stati energetici inferiori. L'NO₂ presente in uscita dal reattore può essere convertito a NO, così da poter essere misurato mediante la chemiluminescenza che darà un valore in NO_x. Questa conversione avviene a 375°C ad opera di un convertitore, solitamente a base di molibdeno, che è successivamente rigenerato elettricamente:



Per le analisi è stata utilizzata una chemiluminescenza ECO PHYSICS CLD 82 S h interfacciata ad un personal computer (Fig. 4.9) per seguire in tempo reale l'andamento quali e quantitativo degli NO_x. I dati forniti dallo strumento sono espressi come valori di concentrazione (ppm). Si sono utilizzate delle curve di taratura, lineari negli intervalli di concentrazione considerati, ottenute con miscele campione a concentrazione nota.

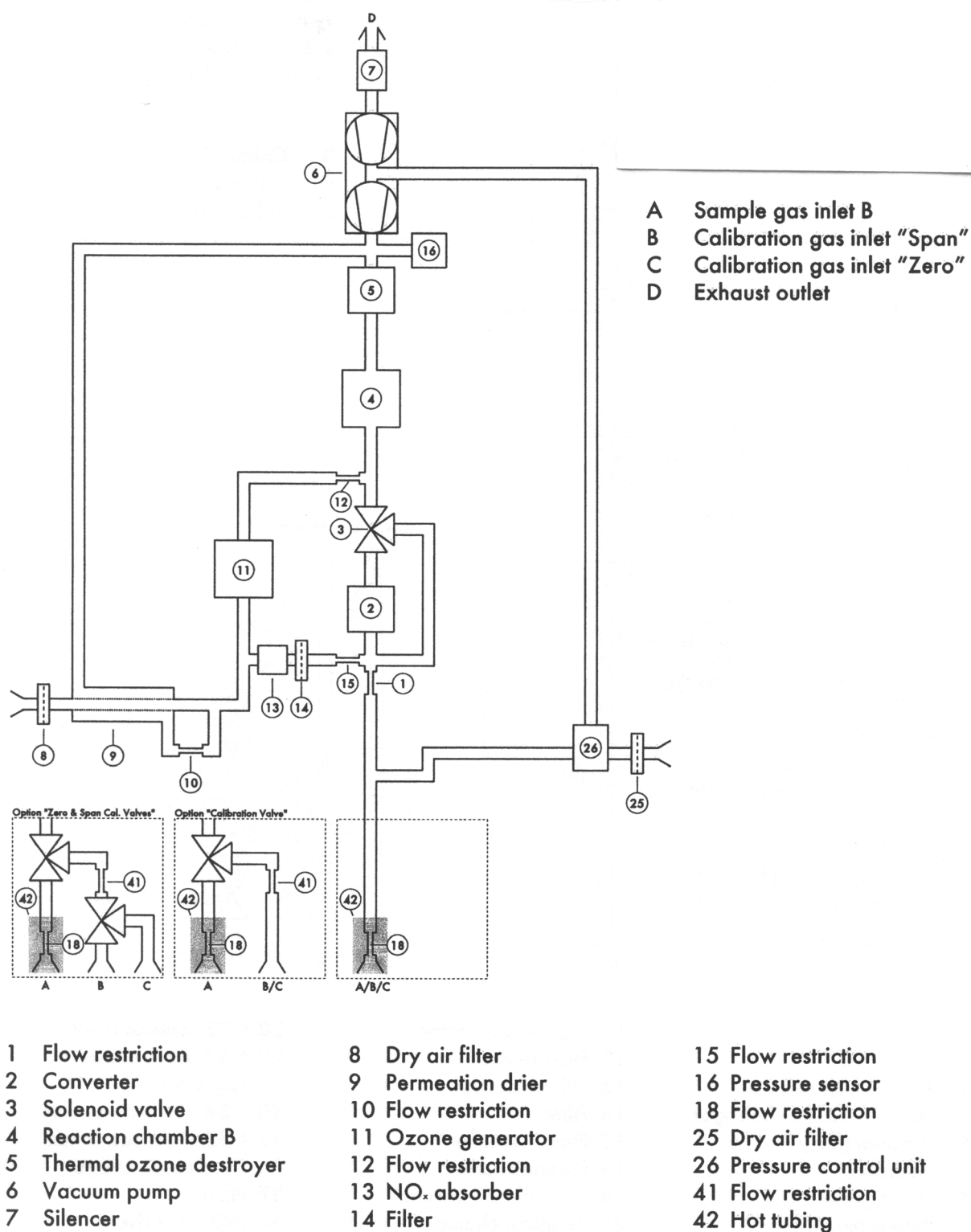


Fig. 4.9 Schema di una chemiluminescenza.

4.6 PROVE CATALITICHE

4.6.1 METODOLOGIA UTILIZZATA

Le prove catalitiche possono essere effettuate in due modi [15]:

1. Stato stazionario

Ogni singolo passaggio di una reazione composta procede alla stessa velocità: in questo modo si ottengono solo informazioni sul rapporto tra la concentrazione dei reagenti e dei prodotti [15].

2. Stato transiente

Si variano uno o più parametri del sistema e si osserva come cambia la risposta ottenuta. Questa tecnica fornisce un maggior numero di informazioni rispetto alla precedente, soprattutto sui meccanismi di reazione superficiale [15].

Poiché i catalizzatori per l'abbattimento degli inquinanti nelle emissioni veicolari sono sottoposti a continue variazioni delle condizioni di lavoro (temperatura, flusso e composizione del gas esausto) [15], si è scelto di svolgere le prove in condizioni transienti.

La metodologia di studio della reattività transiente è stata quella denominata “rectangular wavefront method” (RWF), con la variazione rettangolare della concentrazione dei componenti in alimentazione in un intervallo di tempo prestabilito da un valore iniziale (normalmente = 0) ad uno predeterminato di cicli ossidanti e riducenti.

Monitorando in tempo reale la variazione di concentrazione dei reagenti e/o prodotti in uscita al reattore mediante spettrometria di massa, si sono ottenute informazioni sui processi di accumulo e sulla reattività superficiale del catalizzatore durante la fase di variazione positiva e negativa della concentrazione dei componenti in alimentazione (Fig. 4.10).

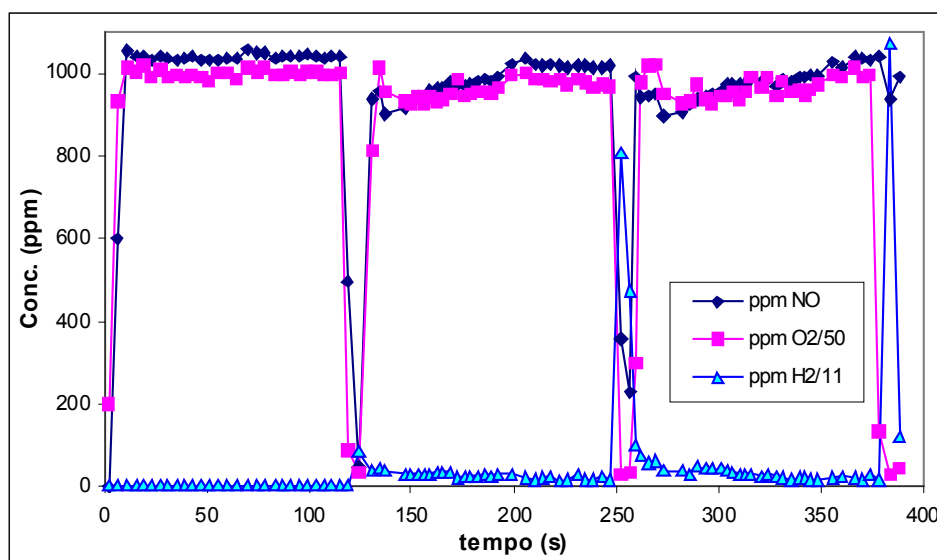


Fig. 4.10 Rappresentazione grafica del metodo RWF.

4.6.2 MISURA DELL'ATTIVITÀ CATALITICA

Il comportamento dei catalizzatori è stato studiato utilizzando miscela con composizione analoga a quella dello scarico di un veicolo, operando nell'intervallo 200-450°C. La composizione dell'alimentazione è stata di tre tipi di alimentazione:

1. NO (circa 1000 ppm) + He (resto)
2. NO (circa 1000 ppm) + CO₂ (13%) + He (resto)
3. NO (circa 1000 ppm) + CO₂ (13%) + H₂O (3%) + He (resto)

con un'alternanza di pulsi ossidanti e riducenti.

Il pulso ossidante (5% del totale) era composto da O₂, in un flusso di NO con o senza CO₂ in He. Il pulso riducente, era composto da H₂ (2,5% sul totale). La prova è effettuata utilizzando un flusso totale di gas di 200 ml/min, 0,5 g di catalizzatore. L'intervallo di temperatura investigato è stato suddiviso in isoterme ed in rampe da 5°C/min.

La conversione % media di NO è calcolata per ogni isoterma utilizzando i dati ottenuti dalla chemiluninescenza in funzione del tempo, secondo la seguente formula:

$$\text{Conv. \% NO} = \frac{\int_0^t (\text{ppm NO}_{\text{ingresso}} - \text{ppm NO}_{\text{uscita}}) dt}{\int_0^t (\text{ppm NO}_{\text{ingresso}}) dt} * 100$$

$$\text{Conv. \% media NO} = \frac{\sum_{i=1}^N (\text{Conv. \% NO})_i}{N}$$

Con t = tempo di durata del ciclo (durata fase ossidante + durata fase riducente) ed N = numero delle conversioni % di NO calcolate per ogni ciclo.

Il comportamento dei catalizzatori è stato studiato utilizzando cinque prove differenti:

1. Attività catalitica in assenza di CO_2 :

NO + He (resto) in continuo:

- O_2 per 120 secondi,
- H_2 per 15/18/25 secondi,

2. Attività catalitica in presenza di CO_2 :

NO + CO_2 + He (resto) in continuo

- O_2 per 120 secondi,
- H_2 per 15/18/25 secondi,

3. Resistenza all'avvelenamento da SO_2 :

NO + CO_2 + He (resto) in continuo (la prova è stata effettuata con e senza SO_2),

- O_2 per 120 secondi,
- H_2 per 15 secondi,

4. Attività catalitica in presenza di CO_2 e H_2O per cicli redox continui:

NO + CO_2 + H_2O + He (resto) in continuo

- O_2 per 120 secondi,
- H_2 per 18 secondi,

5. Capacità di accumulo e rigenerabilità in assenza di CO_2 :

- NO + O_2 + He (resto) per il tempo necessario ad ottenere 200 ppm di NO_x in uscita dal reattore, seguita da una fase riducente con H_2 (2.5 %) per un periodo di tempo proporzionale alla fase ossidante ($t_{\text{H}_2} = t_{\text{O}_2}/8$),

- NO + H_2 + He (resto) in continuo per $t_{\text{H}_2} = t_{\text{O}_2}/8$ secondi,

6. Capacità di accumulo e rigenerabilità in presenza di CO_2 :

- $\text{NO} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{He}$ (resto) per il tempo necessario ad ottenere 200 ppm di NO_x in uscita dal reattore, seguita da una fase riducente con H_2 (2.5 %) per un periodo di tempo proporzionale alla fase ossidante ($t_{\text{H}_2} = t_{\text{O}_2}/8$),
- $\text{NO} + \text{H}_2 + \text{He}$ (resto) in continuo per $t_{\text{H}_2} = t_{\text{O}_2}/8$ secondi,

Le prove 1 e 5 prevedevano una alimentazione più semplice, in quanto la presenza del solo NO permetteva di comprendere meglio il meccanismo di reazione; inoltre l'assenza della CO_2 rendeva possibile il monitoraggio dell' N_2 allo spettrometro di massa, poiché entrambe le molecole danno sovrapposizione sul segnale massa/carica 28.

Le prove 1, 2, 3 e 4 prevedevano una serie da 20 a 60 impulsi RWF per ogni temperatura investigata nell'intervallo 200-450°C (Tab. 4.3). Le prove 5 e 6, che prevedevano una serie di 5 impulsi RWF per ogni temperatura investigata nell'intervallo 200-450°C (Tab. 4.4)

	Temperatura	Attività catalitica in cicli ossidanti e riducenti continui
Test 1	200°C	Da 20 a 60
	200-250°C (rampa 5°C/min.)	4
	250°C	Da 20 a 60
Test 2	300°C	Da 20 a 60
	300-350°C (rampa 5°C/min.)	4
	350°C	Da 20 a 60
Test 3	400°C	Da 20 a 60
	400-450°C (rampa 5°C/min.)	4
	450°C	Da 20 a 60

Tab. 4.3 *Modelli di svolgimento delle prove catalitiche per le prove 1, 2, 3 e 4.*

Temperatura	Determinazione della capacità di accumulo e della rigenerabilità
200°C	5 impulsi RWF
300°C	5 impulsi RWF
400°C	5 impulsi RWF

Tab. 4.4 *Modelli di svolgimento delle prove catalitiche per le prove 5 e 6.*

5. RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato come riferimento il catalizzatore 17Ba1Pt/ γ -Al₂O₃ tipo “Toyota” (utilizzato anche nell’attività precedente [7-10]) contenente Pt (1,0% p/p) e Ba (17,0% p/p) supportati su γ -Al₂O₃ commerciale SASOL (PURALOX SBA-200). Nelle attività precedenti erano stati studiati, anche catalizzatori supportati su ossidi misti Mg(Al)O ottenuti da composti idrotalcitici commerciali ed il supporto migliore era stato ottenuto partendo dal composto idrotalcitico commerciale SASOL (C 388), riscaldato a 650°C (2°C/min) per 12h (HT 650-C388) sotto flusso di N₂ [5-8].

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati i medesimi supporti (Tab. 5.1): γ -Al₂O₃ SASOL PURALOX SBA-200 e l’ossido misto Mg(Al)O ottenuto dal precursore commerciale SASOL riscaldato a 650°C (HT 650-C 388). Si è studiato dapprima l’effetto di diversi metodi di deposizione della fase attiva sul supporto, poi è stato approfondito il meccanismo in funzione dell’alimentazione e della temperatura.

Tutti i catalizzatori, dopo la fase di preparazione hanno subito una fase di attivazione, con una riduzione ad alta temperatura (350°C) ed una ossidazione (80°C) come riportato nel paragrafo 4.2.

Supporto	Area superf. (m ² /g)	MgO/Al ₂ O ₃ (p/p %)	Mg:Al (rapp. atomico)	Fasi cristalline
HT 650-C 388	214	64.1/35.9	2.26	Mg(Al)O
γ -Al ₂ O ₃	208	-	-	γ -Al ₂ O ₃

Tab. 5.1 Caratteristiche fisiche dei supporti utilizzati.

5.1.1 CATALIZZATORI A BASE DI Pt NANOPARTICELLARE

Nella preparazione di catalizzatori a base di Pt nanoparticellare (suffisso _N) è stata utilizzata una sospensione di Pt nanoparticellare in glicole dietilenico (DEG) impregnata sul supporto $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Come elementi di accumulo sono stati scelti Ba, Mg o una miscela equimolare dei due.

La tabella 5.2, mostra le aree superficiali dei catalizzatori prima delle prove catalitiche e quella del supporto impregnato con solo glicole dietilenico ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ + DEG).

Catalizzatore	Area superficiale (m^2/g)
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	208
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ + DEG	113
3Mg-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ _N	194
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ _N	135
17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ _N	141

Tab. 5.2 Area superficiale dei catalizzatori impregnati con una sospensione di Pt nanoparticellare.

L'impregnazione con Pt e Mg non modifica l'area superficiale del supporto, mentre l'aggiunta di Ba la diminuisce. Questo comportamento può essere giustificato ipotizzando che il Ba occluda in parte i pori, facendo diminuire l'area superficiale del campione.

I dati relativi alla determinazione della porosità e del diametro medio dei pori dei campioni preparati con la sospensione di Pt nanoparticellare (Tab. 5.3), mostrano come la porosità della $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ non subisca variazioni in seguito all'impregnazione con Pt e con Mg, mentre si osserva una netta diminuzione della porosità in seguito all'impregnazione con Ba.

Diverso è il comportamento del campione 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ _N, per il quale si nota una distribuzione della porosità da uni a bimodale (Fig. 5.1) con due intervalli di diametro: 20-50 e 50-100 Å.

Catalizzatore	Porosità (cm ³ /g)	Diametro medio (Å)
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0.488	67
3Mg-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ _N	0.437	67
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ _N	0.443	30; 70
17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ _N	0.330	68

Tab. 5.3 Porosità e diametro medio dei pori per i diversi catalizzatori impregnati con Pt nanoparticellare.

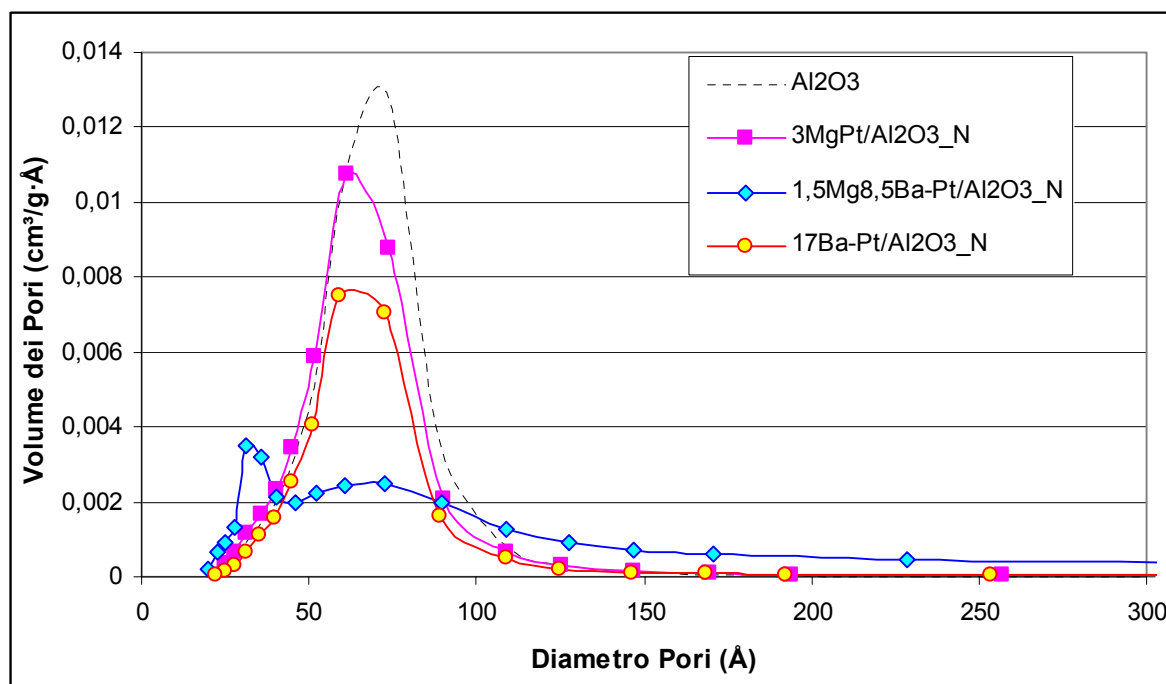


Fig. 5.1 Distribuzione del diametro medio dei pori per i diversi catalizzatori impregnati con la sospensione di Pt nanoparticellare.

5.1.2 ANALISI DIFFRATTOMETRICA DEI CATALIZZATORI A BASE DI PT NANOPARTICELLARE (XRD)

La figura 5.2 riporta i diffrattogrammi RX della $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ impregnata con solo DEG e dei campioni impregnati con la sospensione di Pt nanoparticellare. È possibile notare come la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ impregnata con DEG mostri ulteriori riflessi rispetto alla $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ come tale, probabilmente dovuti alla formazione durante la calcinazione di composti organici ad alto peso molecolare (coke). Tuttavia dopo le successive impregnazioni e calcinazioni queste fasi non sono più visibili (Fig. 5.2), ad esclusione del campione

contenente Ba-Mg, che mostra ancora un riflesso. Inoltre i campioni preparati con Pt nanoparticellare mostrano quasi solo i riflessi tipici dell'allumina, confermando che il Pt non è visibile con questa tecnica e che la sua impregnazione non altera le caratteristiche del supporto.

Il diffrattogramma del campione 3Mg-1Pt/ γ Al₂O₃ non mostra sostanziali differenze rispetto a quello del supporto, mentre quello del campione 17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃ evidenzia i riflessi tipici di BaCO₃ e BaO, considerati come le specie attive nello “storage-reduction” [16-20].

Anche il diffrattogramma del campione 1,5Mg8,5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃_N mostra i riflessi tipici della γ Al₂O₃, del BaCO₃ e del BaO. Tuttavia, rispetto al campione 17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃_N, si riscontra una diminuzione dell'intensità dei riflessi relativi al BaCO₃ ed al BaO, che non risulta essere proporzionale alla riduzione del quantitativo di Ba usato nell'impregnazione, suggerendo la possibilità della formazione di una fase amorfa che potrebbe avere conseguenze nell'attività catalitica.

u. a.

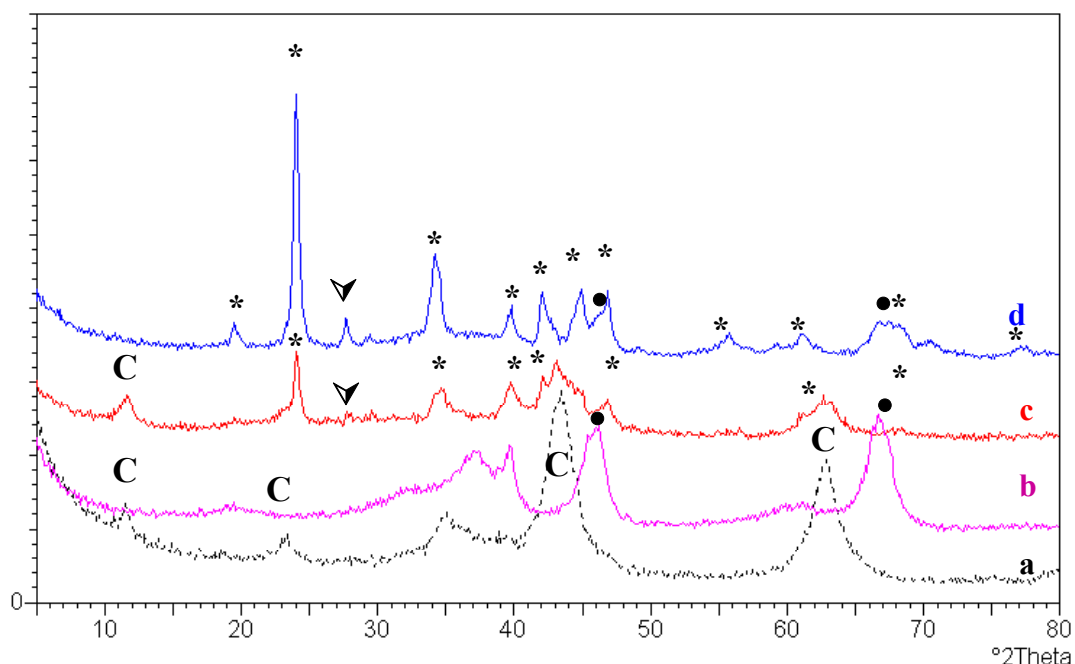


Fig. 5.2 Diffrattogrammi RX dei seguenti campioni: a) γ Al₂O₃ + DEG, b) 3Mg-1Pt/ γ Al₂O₃_N, c) 1,5Mg8,5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃_N, d) 17Ba1Pt/ γ Al₂O₃_N [\bullet γ Al₂O₃, * BaCO₃, ∇ BaO, C coke].

5.1.3 ANALISI TPR-O DEI CATALIZZATORI A BASE DI PT NANOPARTICELLARE

I campioni ottenuti tramite impregnazione con la sospensione nanoparticellare sono stati studiati mediante analisi TPR-TPO. Per i campioni 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃-N e 1,5Mg8,5Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃-N, sono descritti i risultati ottenuti.

Prima dell'analisi TPR-O è stato effettuato un pretrattamento riscaldando i catalizzatori fino a 200°C sotto flusso di N₂, per eliminare CO₂ e H₂O adsorbiti sulla superficie, che interferirebbero con l'analisi. In seguito i campioni sono stati sottoposti a cicli di riduzione ed ossidazione da 60 a 500°C:

- 1) riduzione (TPR¹) con un flusso di H₂ al 4.86% in He,
- 2) ossidazione (TPO) con un flusso di O₂ al 5% in He,
- 3) riduzione (TPR²) con un flusso di H₂ al 4.86% in He.

L'analisi TPR-O deve essere confrontata anche con i dati ottenuti di dispersione della fase attiva tramite chemisorbimento di idrogeno (Tab. 5.4), in modo da avere una migliore interpretazione dei dati ottenuti dalle due caratterizzazioni.

La dispersione del metallo nobile e le interazioni con il supporto e/o con i metalli alcalino terrosi possono dare risultati differenti, modificando la temperatura di riduzione e di ossidazione, oltre che la forma del picco.

Catalizzatore	Dispersione (%)	Dimensione apparente (nm)
17Ba-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -N	2,5	44
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -N	2,0	46

Tab. 5.4 *Dispersione e dimensione media dei cristallini della fase attiva per i catalizzatori impregnati con Pt nanoparticellare.*

17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃_N

Nelle figure 5.3-A (TPR¹) e 5.3-B (TPR²) sono riportati i profili relativi all'analisi del 17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃_N evidenziando due picchi, a 410°C e 500°C, relativi alla riduzione di specie PtO_x che possono essere fortemente interagenti con il metallo alcalino [21,22], o con il supporto [23-25].

Dopo la successiva fase di ossidazione (TPO) il Pt è completamente ossidato ed è quindi possibile osservare anche le fasi non viste con la prima riduzione.

La figura 5.3-B è relativa alla seconda riduzione (TPR²) in questo caso sono evidenti due picchi, uno a 155°C ed uno, più complesso, a 500°C:

- Il picco a più bassa temperatura si riferisce, probabilmente, alla riduzione di PtO_x molto disperso su γ Al₂O₃,
- Il picco a 500°C, vista la forma molto allargata suggerisce la possibile presenza di cristalliti di dimensioni differenti, ed è attribuibile a specie PtO_x, in interazione con il BaCO₃.

1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃_N

Nelle figure 5.4-A (TPR¹) e 5.4-B (TPR²) sono riportati i profili relativi all'analisi del 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃_N, che evidenziano un comportamento analogo a quanto visto per il catalizzatore precedente.

La figura 5.4-A è relativa alla prima riduzione (TPR¹), dove è presente un unico picco a 500°C, relativo alla riduzione di specie PtO_x in interazione con i metalli alcalini [21,22].

La seconda riduzione permette di comprendere meglio la natura delle fasi presenti. La figura 5.4-B mostra differenti picchi, due a basse temperature (135 e 275°C) ed altri due a 475 e 500°C:

- I picchi a più bassa temperatura sono attribuibili, alla riduzione di PtO_x [23-25] disperso ed in interazione con γ Al₂O₃,
- I picchi a 475 e 500°C sono attribuibili invece a specie PtO_x, in interazione con il BaCO₃,

L'analisi TPR-O non permette di avere una completa conferma, dei risultati ottenuti tramite chemiassorbimento di H₂, visto che per il Pt sinterizzato ci si aspetterebbe una temperatura di riduzione inferiore (1Pt/ γ Al₂O₃ 70-100°C [26,27]).

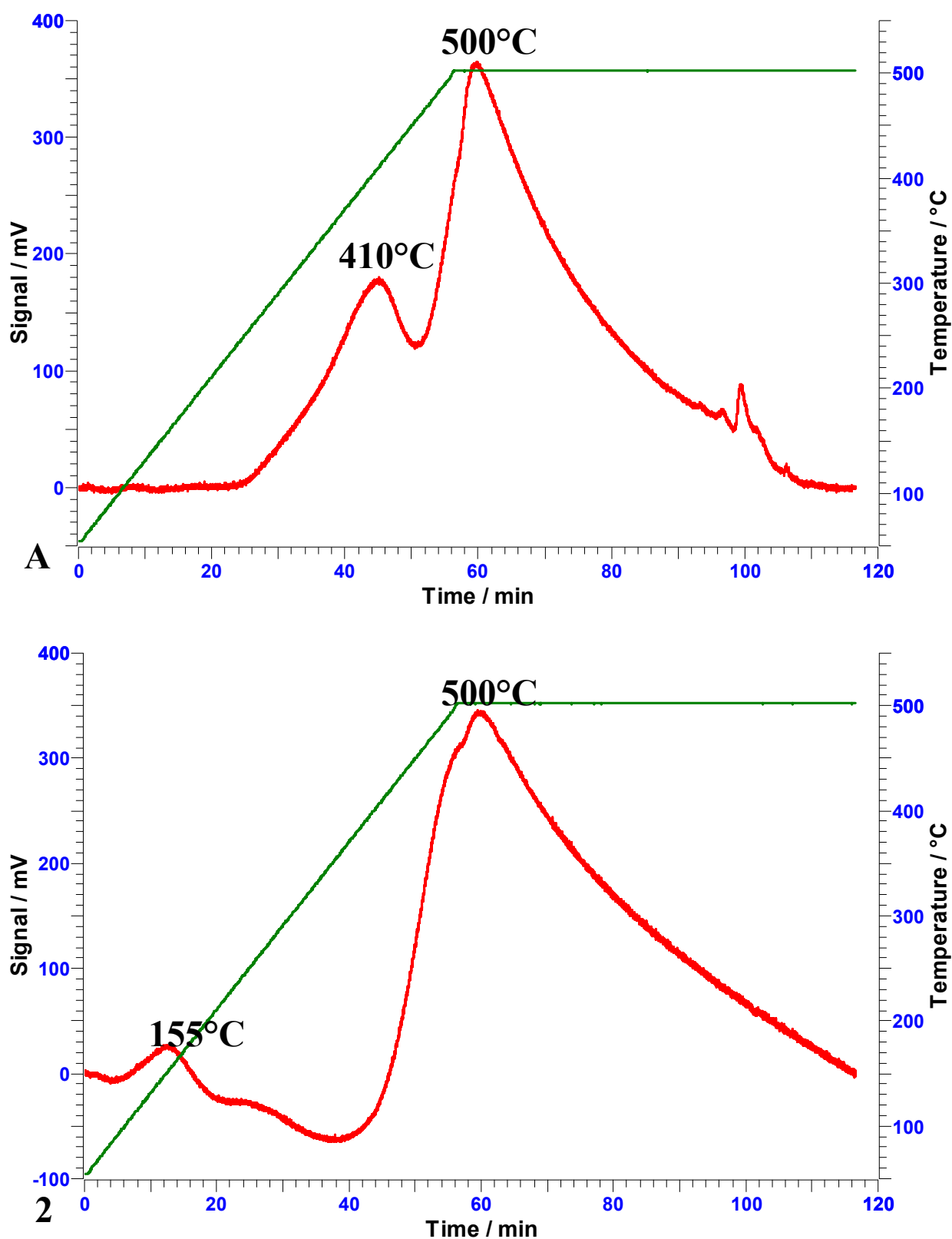


Fig. 5.3 Profilo della riduzione in programmata di temperatura per il catalizzatore $17\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}$, prima (A, TPR^1) e dopo (B, TPR^2) il ciclo di ossidazione.

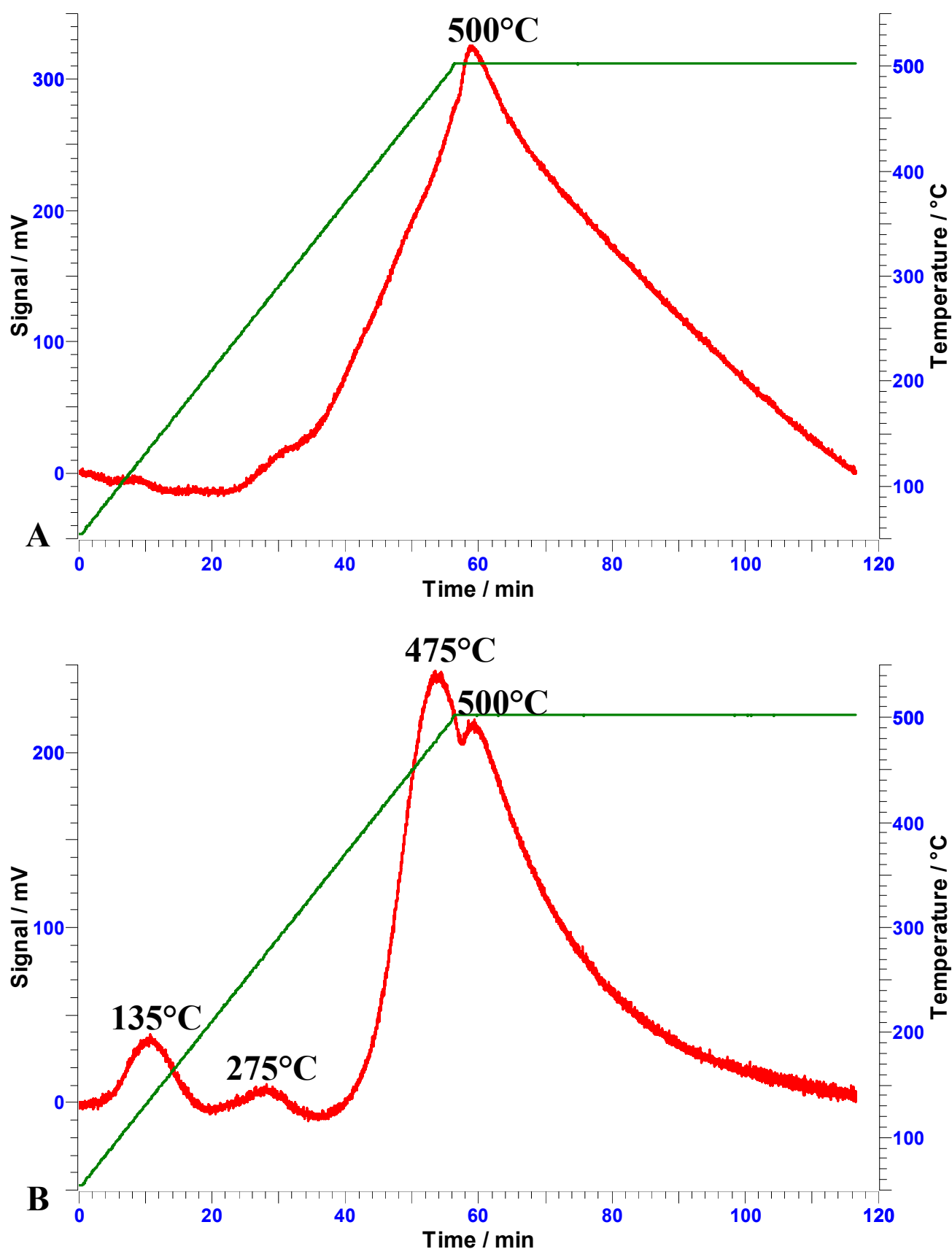


Fig. 5.4 Profilo della riduzione in programmata di temperatura per il catalizzatore $1,5\text{Mg}8,5\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}$, prima (A, TPR^1) e dopo (B, TPR^2) il ciclo di ossidazione.

5.1.4 CATALIZZATORI A BASE DI PT COMPLESSO AMMONIACALE

I catalizzatori a base del complesso di Pt ammoniacale sono stati preparati per impregnazione del complesso $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ sul supporto γAl_2O_3 . Come elementi di accumulo sono stati scelti Ba, Mg o una miscela equimolare dei due. La tabella 5.5, mostra le aree superficiali dei catalizzatori preparati prima delle prove catalitiche.

Catalizzatore	Area superficiale (m^2/g)
γAl_2O_3	208
1Pt/ γAl_2O_3	189
3Mg-1Pt/ γAl_2O_3	193
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γAl_2O_3	188
17Ba-1Pt/ γAl_2O_3	144

Tab. 5.5 Area superficiale dei catalizzatori impregnati con $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$.

La tabella 5.5 mostra, come visto in precedenza, che l'impregnazione con Pt e Mg non modifica l'area superficiale del supporto, mentre l'aggiunta di Ba la diminuisce in modo proporzionale alla quantità ponderale aggiunta.

I dati relativi alla porosità e al diametro medio dei pori dei campioni preparati con complesso ammoniacale (tabella 5.6 e figura 5.5), mostrano come la porosità della γAl_2O_3 non subisca variazioni in seguito all'impregnazione con Pt e con Mg, mentre si osserva una netta diminuzione della porosità in seguito all'impregnazione con Ba.

Catalizzatore	Porosità (cm^3/g)	Diametro medio (\AA)
γAl_2O_3	0,488	67
1Pt/ γAl_2O_3	0,472	70
3Mg-1Pt/ γAl_2O_3	0,478	70
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γAl_2O_3	0,430	66
17Ba-1Pt/ γAl_2O_3	0,339	68

Tab. 5.6 Porosità e diametro medio dei pori per i catalizzatori impregnati con $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$.

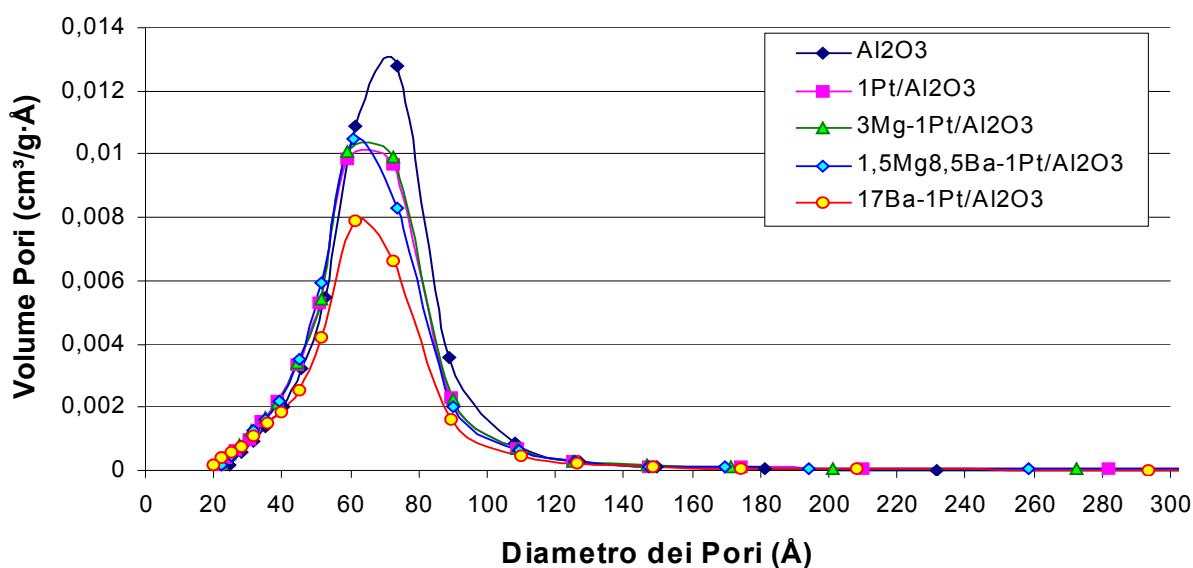


Fig. 5.5 Distribuzione del diametro medio dei pori per i diversi catalizzatori impregnati con il complesso ammoniacale del Pt.

5.1.5 ANALISI DIFFRATTOMETRICA DEI CATALIZZATORI A BASE DI PT AMMONIACALE (XRD)

La figura 5.6 riporta i diffrattogrammi RX della $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e dei campioni impregnati con la soluzione di Pt ammoniacale. Tutti i campioni preparati con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ presentano i riflessi tipici dell'allumina, confermando come il Pt sia uniformemente disperso e la sua impregnazione non alteri le caratteristiche del supporto.

Anche in questo caso il diffrattogramma del campione $3\text{Mg}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ non mostra sostanziali differenze rispetto a quello del supporto, mentre quello del campione $17\text{Ba}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ evidenzia i riflessi tipici di BaCO_3 e BaO , considerati come le specie attive nello “storage-reduction” [16-20].

Come già visto per i campioni preparati con la soluzione DEG, il diffrattogramma del campione $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ mostra i riflessi tipici della $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, del BaCO_3 e del BaO , tuttavia, si riscontra una diminuzione dell'intensità dei riflessi relativi al BaCO_3 ed al BaO , suggerendo la possibilità della formazione di una fase amorfa che potrebbe avere conseguenze nell'attività catalitica.

L'analisi dei campioni scaricati dopo le prove di attività non mostra significative differenze.

u. a.

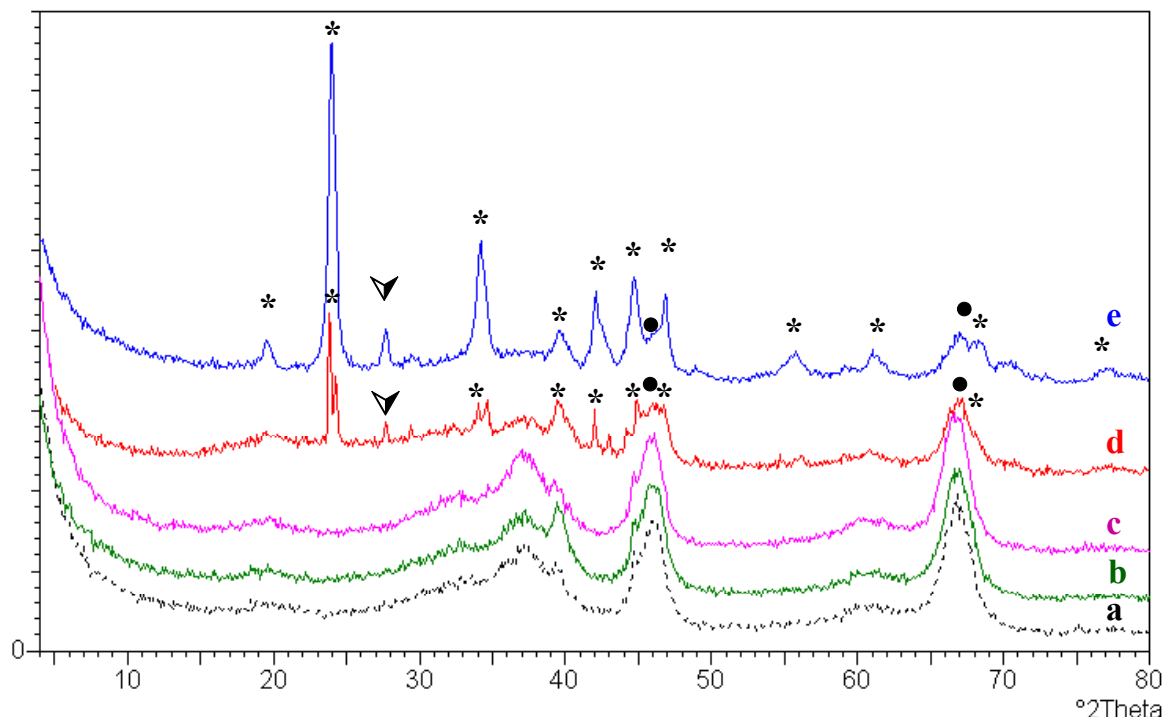


Fig. 5.6 Diffrattogrammi RX dei seguenti campioni: a) $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, b) $1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ c) $3\text{Mg}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, d) $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, e) $17\text{Ba}1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ [• $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, * BaCO_3 , ▼ BaO].

5.1.6 ANALISI TPR-O DEI CATALIZZATORI A BASE DI PT AMMONIACALE

Tutti i campioni ottenuti tramite impregnazione con la soluzione ammoniacale sono stati studiati mediante analisi TPR-TPO. Per i campioni $17\text{Ba}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, sono descritti i risultati ottenuti. Entrambi i campioni hanno subito un pretrattamento che è consistito in un riscaldamento fino a 200°C sotto flusso di N_2 , per eliminare CO_2 e H_2O adsorbiti sulla superficie, che interferirebbero con l'analisi. In seguito i campioni sono stati sottoposti a cicli di riduzione ed ossidazione, come visto nel paragrafo 4.3.5.

A supporto dell'analisi TPR-O è utile avere anche i risultati ottenuti tramite la dispersione della fase attiva (Tab. 5.7). La dispersione del metallo nobile e le interazioni con il supporto e/o con i metalli alcalino terrosi possono dare risultati differenti, modificando la temperatura di riduzione e di ossidazione, oltre che la forma del picco.

Catalizzatore	Dispersione (%)	Dimensione apparente (nm)
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al ₂ O ₃	11,0	10
8.5Ba-0.5Pt/ γ Al ₂ O ₃	8,1	14
17Ba-1Pt/ γ Al ₂ O ₃	27,7	4

Tab. 5.7 Dispersione e dimensione media dei cristalliti della fase attiva per i catalizzatori impregnati con Pt ammoniacale.

17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃

Nelle figure 5.7-A (TPR¹) e 5.7-B (TPR²) sono riportati i profili relativi all'analisi del 17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃: nella prima riduzione sono evidenti due picchi a 470°C e a 500°C (Fig. 5.7-A), entrambi attribuibili a specie PtO_x, di differenti dimensioni, interagenti con il BaCO₃ [21,22].

Dopo la successiva fase di ossidazione (TPO) il Pt è completamente ossidato ed è quindi possibile osservare anche le fasi non viste con la prima riduzione.

La seconda riduzione (TPR²) (Fig. 5.7-B) evidenzia tre picchi: a 240°C, a 455°C ed a 500°C:

- Il picco a più bassa temperatura è attribuibile alla somma di differenti riduzioni di specie PtO_x molto disperse in interazione con γ Al₂O₃ [23-25],
- Il secondo ed il terzo (455 e 500°C) sono attribuibili a specie PtO_x disperse in interazione con il BaCO₃,

1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃

Nelle figure 5.8-A (TPR¹) e 5.8-B (TPR²) sono riportati i profili relativi all'analisi del 17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃: nella prima riduzione sono evidenti due picchi a 436°C e a 500°C (Fig. 5.8-A). Anche in questo caso entrambi i picchi possono essere attribuiti a specie PtO_x di differenti dimensioni e legate ai metalli alcalini terrosi Ba-Mg [21,22].

Dopo la successiva fase di ossidazione (TPO) tutto il Pt è ossidato ed è quindi possibile osservare anche le fasi non viste con la prima riduzione. Infatti dalla seconda riduzione (TPR²) (Fig. 5.8-B) sono evidenti quattro picchi: a 155°C, 240°C, 430°C ed a 500°C:

- I due picchi a più bassa temperatura sono attribuibili alla riduzione di PtO₂ altamente disperso, ed in interazione con γ Al₂O₃ [23-25] e con il sistema amorfo Ba-Mg,

- Il terzo ed il quarto (430 e 500°C) sono attribuibili a specie PtO_x disperse in interazione con il BaCO_3 ,

Analizzando i risultati ottenuti dalle analisi TPR-O, si può stabilire che la temperatura di riduzione è influenzata da numerosi fattori:

- 1) Maggiore è la dispersione del metallo nobile maggiore sarà la sua interazione con il supporto,
- 2) L'aumento della temperatura di riduzione del PtO_x è proporzionale alla quantità dei metalli alcalino terrosi,

Il primo fattore è riportato anche da Yao e dai suoi collaboratori [27], che dimostrano come la temperatura di riduzione del platino sia direttamente proporzionale alla dispersione della fase attiva.

I sistemi ottenuti per impregnazione di una sospensione nanoparticellare, rispetto a quelli ottenuti dal complesso Pt ammoniacale, hanno evidenziato minori temperature di riduzione del sistema $\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e bassissimi valori di dispersione.

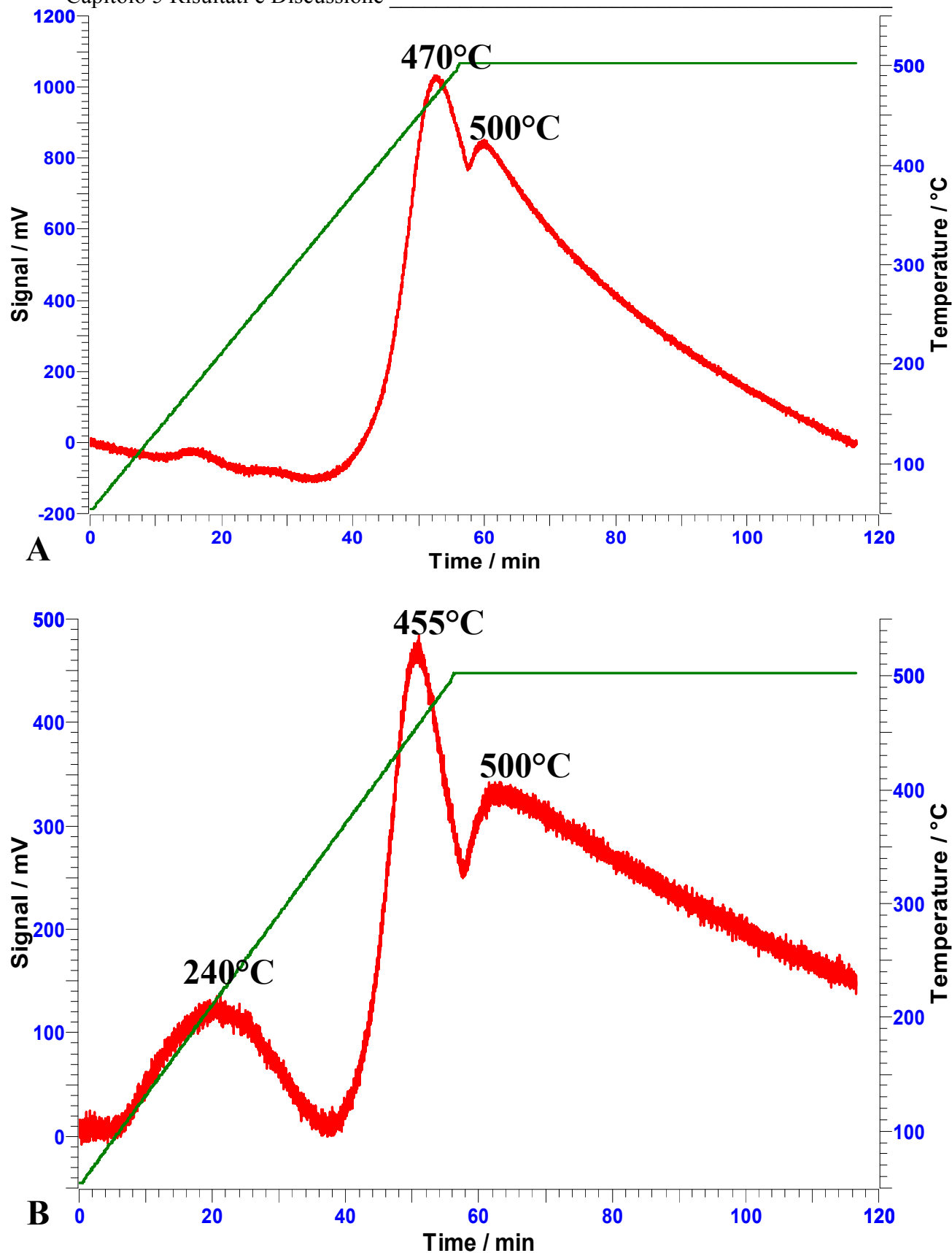


Fig. 5.7 Profilo della riduzione in programmata di temperatura per il catalizzatore 17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃, prima (A, TPR¹) e dopo (B, TPR²) il ciclo di ossidazione.

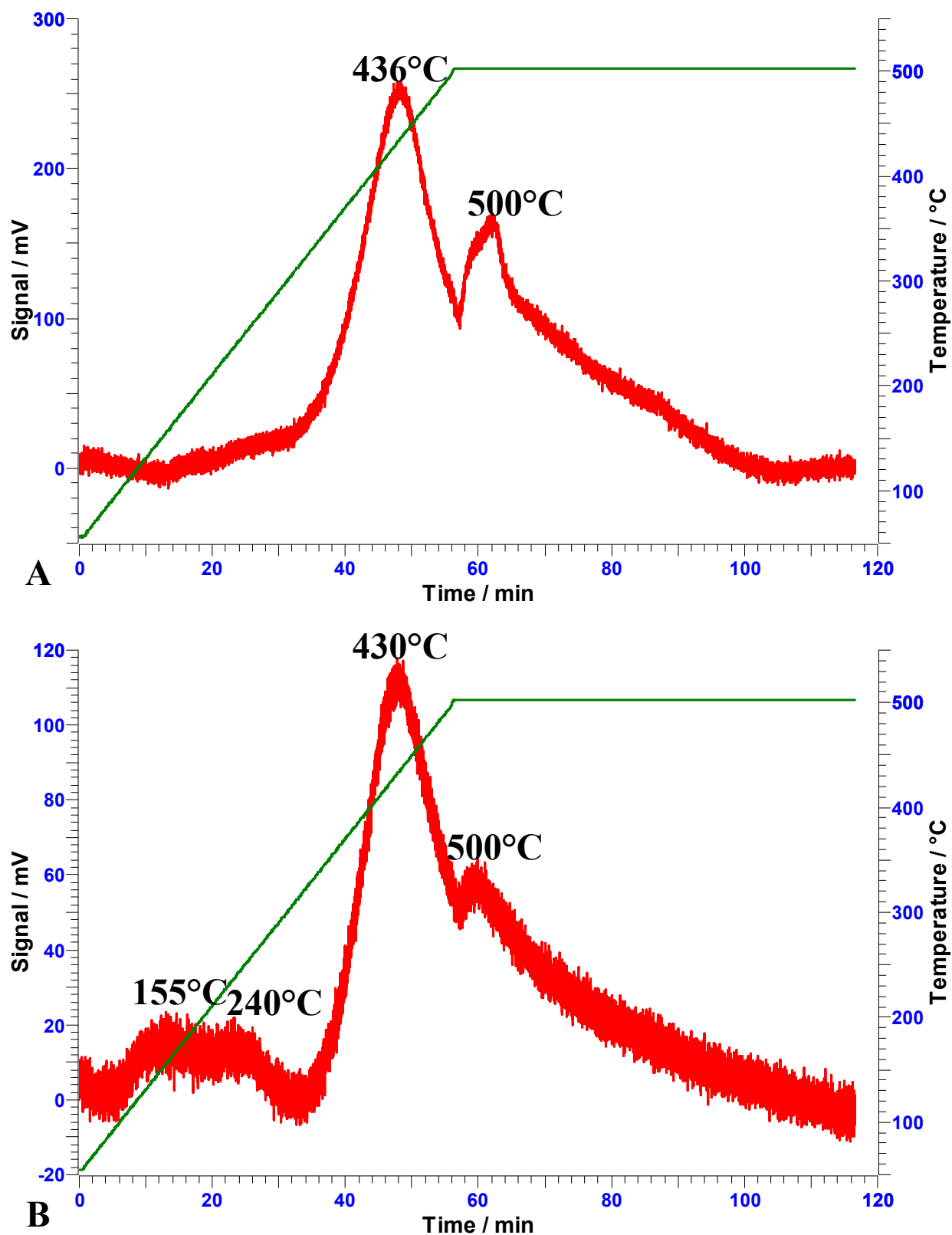


Fig. 5.8 Profilo della riduzione in programmata di temperatura per il catalizzatore $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, prima (A, TPR¹) e dopo (B, TPR²) il ciclo di ossidazione.

5.1.7 CATALIZZATORI SUPPORTATI SU OSSIDO MISTO Mg(Al)O

Sono stati preparati catalizzatori supportati su ossido misto Mg(Al)O (HT 650-C 388) ottenuti dal precursore idrotalcitico commerciale SASOL (C 388), riscaldato a 650°C sotto flusso di N₂.

I materiali sono stati ottenuti sia per impregnazione con una sospensione di Pt nanoparticellare (suffisso _N) in glicole dietilenico (DEG) sia per impregnazione con Pt(NH₃)₂(NO₂)₂. Dalla misura delle aree superficiali (Tab. 5.8), si osserva che entrambi i precursori di Pt non modificano sostanzialmente l'area superficiale del supporto, la diminuzione maggiore è legata all'impregnazione con la sospensione di Pt nanoparticellare attribuibile all'effetto del glicole.

Catalizzatore	Area superficiale (m ² /g)
HT 650-C 388	214
1Pt/HT 650-C 388	179
1Pt/HT 650-C 388_N	165

Tab. 5.8 Area superficiale dei catalizzatori preparati per impregnazione dell'ossido misto HT 650-C 388 con Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ o con una sospensione di Pt nanoparticellare.

In tabella 5.9 sono mostrati i valori di porosità e diametro medio relativi ai campioni preparati.

L'impregnazione con la soluzione ammoniacale non modifica significativamente la porosità del supporto ed il diametro medio dei pori, al contrario di quanto si osserva per il campione impregnato con la sospensione di Pt nanoparticellare, che mostra una notevole diminuzione di porosità attribuibile all'adsorbimento di DEG che durante il trattamento termico successivo, favorisce la parziale occlusione dei pori.

Catalizzatore	Porosità (cm ³ /g)	Diametro medio (Å)
HT 650-C 388	0,560	50; 100
1Pt/HT 650-C 388	0,524	50; 100
1Pt/HT 650-C 388_N	0,425	90

Tab. 5.9 Porosità e diametro medio dei pori per i diversi catalizzatori impregnati con Pt nanoparticellare.

5.1.8 ANALISI DIFFRATTOMETRICA DEI CATALIZZATORI A BASE DI OSSIDO MISTO Mg(Al)O

La figura 5.9 riporta i diffrattogrammi RX dei campioni preparati utilizzando come supporto l'ossido misto Mg(Al)O. Il campione 1Pt/HT 650-C 388 preparato con il complesso di Pt ammoniacale mostra i riflessi tipici del Mg(Al)O; invece il campione 1Pt/HT 650-C 388_N mostra oltre ai riflessi del Mg(Al)O anche quelli di modesta intensità relativi al Pt metallico, dovuti probabilmente alla decomposizione del DEG durante il riscaldamento con conseguente sinterizzazione del metallo. Probabilmente anche questo tipo di supporto non permette una buona dispersione con questo tipo di precursore e/o di tecnica d'impregnazione.

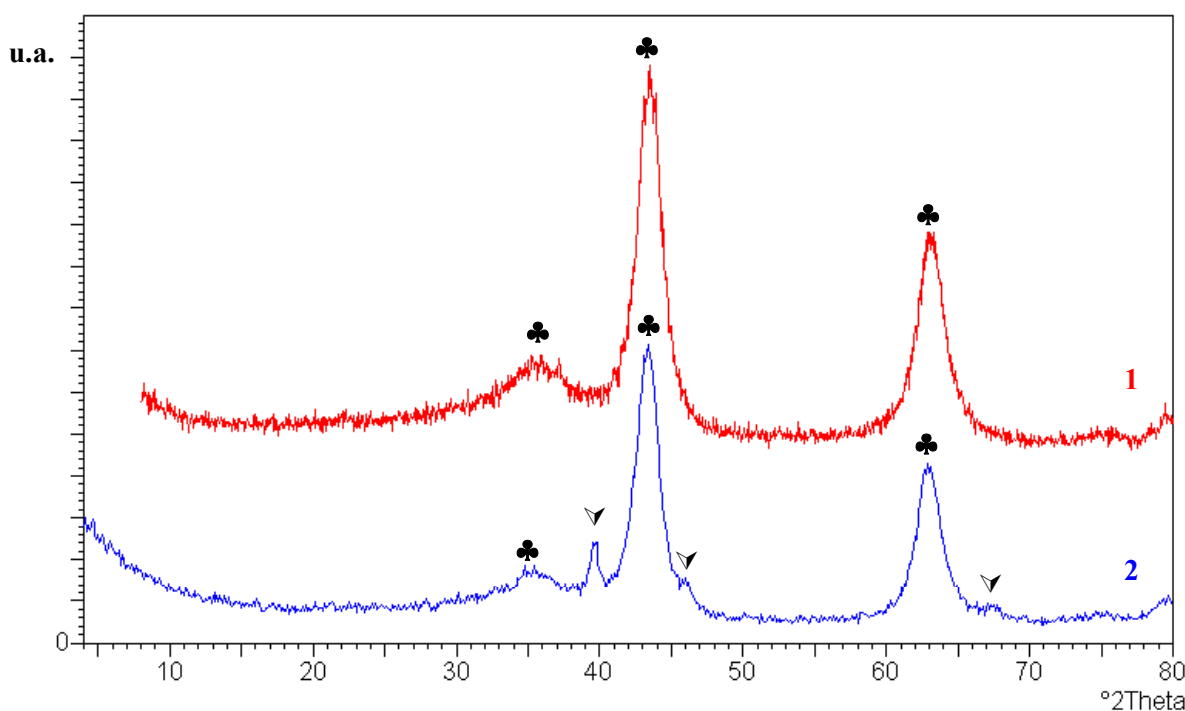


Fig. 5.9 Diffrattogrammi RX dei seguenti campioni: 1) 1Pt/HT 650-C 388, 2) 1Pt/HT 650-C 388_N, [♣ Mg(Al)O; ▼ Pt].

5.1.9 ANALISI TPR-O DEI CATALIZZATORI A BASE DI OSSIDO MISTO Mg(Al)O

I campioni a base di ossido misto sono stati studiati mediante analisi TPR-TPO. Prima dell'analisi TPR-O è stato effettuato un pretrattamento riscaldando i catalizzatori fino a 200°C sotto flusso di N₂, per eliminare CO₂ e H₂O adsorbiti sulla superficie, che interferirebbero con l'analisi. In seguito i campioni sono stati sottoposti a cicli di riduzione ed ossidazione, come riportato nel paragrafo 4.3.5.

Per questi campioni non è stato possibile misurare la dispersione percentuale della fase attiva, ma nel caso del campione 1Pt/HT 650-C 388_N questa è sicuramente modesta visto che l'analisi a raggi X ha evidenziato la presenza di Pt sinterizzato.

1Pt/HT 650-C 388_N

Come previsto dall'analisi XRD nel caso del campione con precursore nanoparticellare l'elevata sinterizzazione del metallo nobile non permette di avere un buon risultato dall'analisi TPR-O. Dalle figure 5.10-A (TPR¹) e 5.10-B (TPR²) si può comunque dedurre che il metallo nobile è in interazione con l'ossido misto e si trova in forma di 2 o 3 specie differenti.

1Pt/HT 650-C 388

Il catalizzatore ottenuto per impregnazione con la soluzione ammoniacale mostra un profilo di riduzione analogo a quanto riportato in letteratura per il Pt supportato su MgO [25,29,30].

Il profilo della prima riduzione (Fig. 5.11-A) è estremamente articolato, con ben cinque temperature di riduzione, indice di un sistema contenente differenti specie di Pt con differenti interazioni ed un picco negativo legato probabilmente al desorbimento di H₂.

La successiva ossidazione sembra modificare alcune specie di Pt, infatti durante la seconda riduzione (Fig. 5.11-B), anziché avere 2 picchi distinti a 440 e 480°C si osserva solo uno a 420°C, mentre rimangono i picchi a bassa temperatura (130 e 290°C) e quello ad alta temperatura (500°C).

Come riportato da alcuni autori [28,29] dal profilo di riduzione di questi sistemi, è molto difficile avere una precisa interpretazione delle diverse specie di Pt presenti sull'ossido misto.

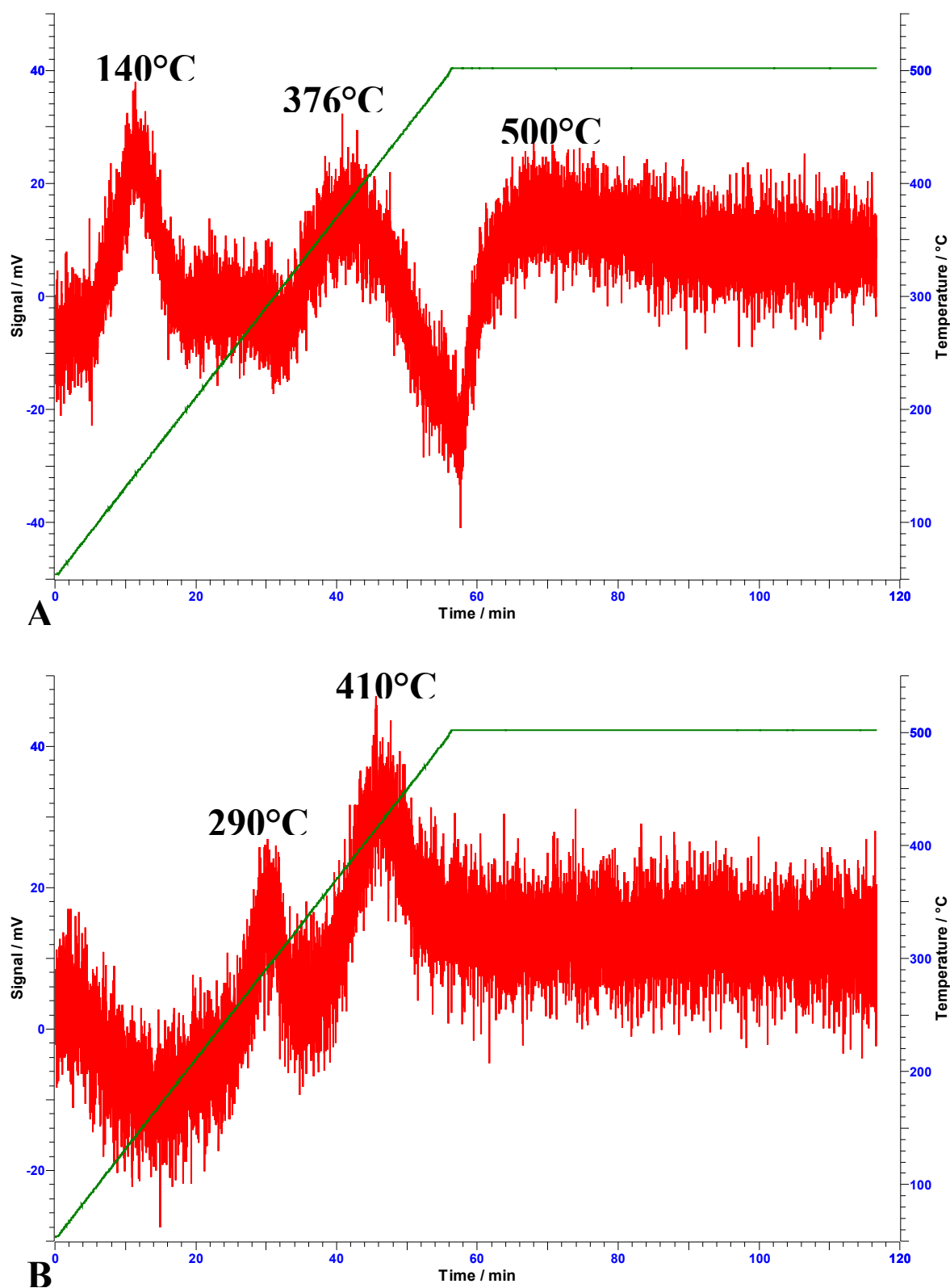


Fig. 5.10 *Profilo della riduzione in programmata di temperatura per il catalizzatore 1Pt/HT 650-C 388_N, prima (A, TPR¹) e dopo (B, TPR²) il ciclo di ossidazione.*

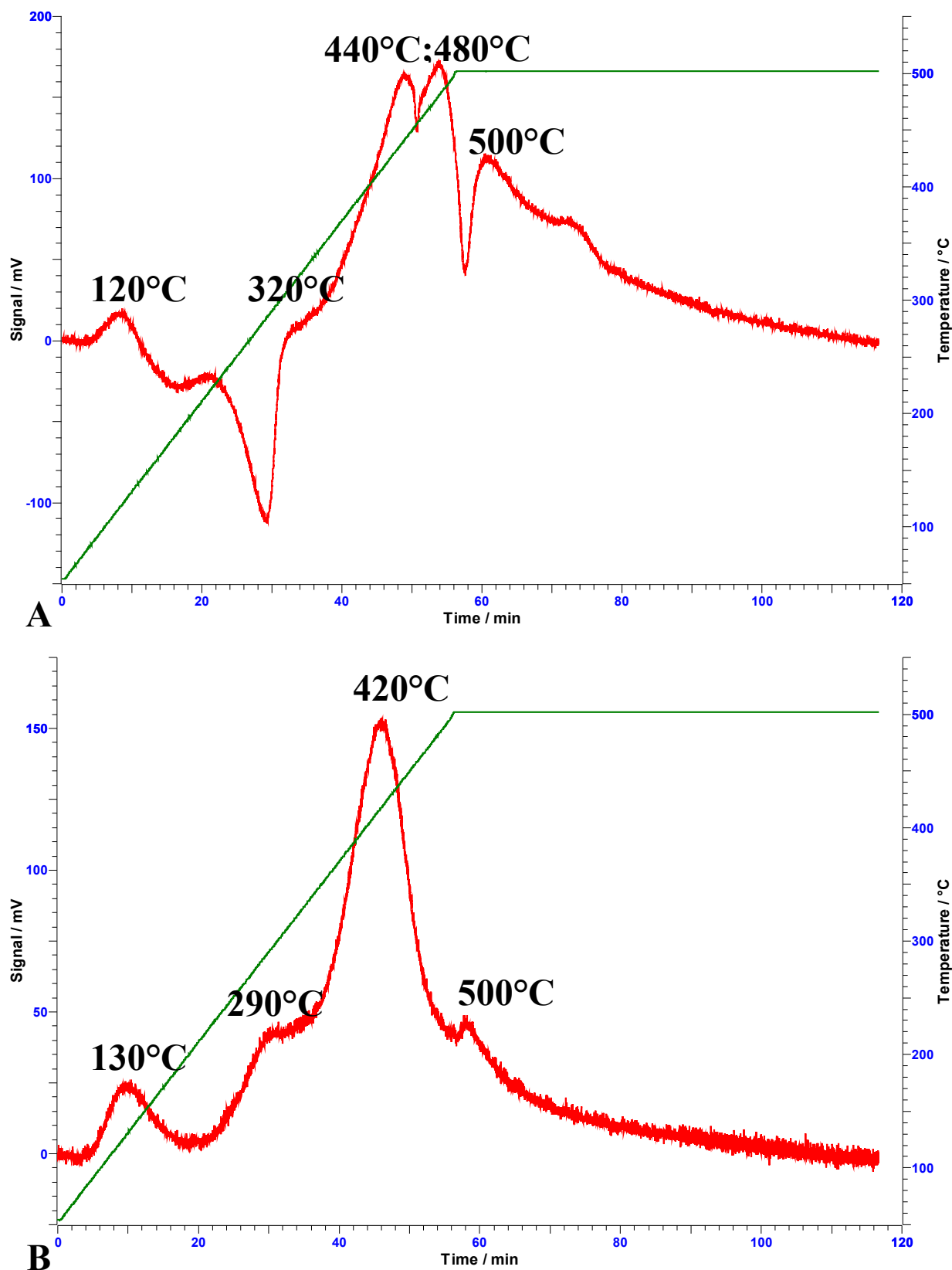


Fig. 5.11 Profilo della riduzione in programmata di temperatura per il catalizzatore 1Pt/HT 650-C 388, prima (A, TPR¹) e dopo (B, TPR²) il ciclo di ossidazione.

5.2 REATTIVITA' DEI DIFFERENTI CATALIZZATORI

Un primo esame del comportamento catalitico dei campioni preparati è stato compiuto utilizzando una serie di cicli continui di ossidazione e di riduzione a differenti temperature che ha, anche, richiesto un'accurata revisione dell'impianto per evitare ogni possibilità di accumulo di miscele esplosive O₂/H₂.

La conversione % media di NO è calcolata per ogni isoterma utilizzando i dati ottenuti dalla chemiluninescenza in funzione del tempo, secondo la seguente formula:

$$\text{Conv. \% NO} = \frac{\int_0^t (\text{ppm NO}_{\text{ingresso}} - \text{ppm NO}_{\text{uscita}}) dt}{\int_0^t (\text{ppm NO}_{\text{ingresso}}) dt} * 100$$

$$\text{Conv. \% media NO} = \frac{\sum_{i=1}^N (\text{Conv. \% NO})_i}{N}$$

Con t = tempo di durata del ciclo (durata fase ossidante + durata fase riducente) ed N = numero delle conversioni % di NO calcolate per ogni ciclo.

5.2.1 ATTIVITÀ CATALITICA IN ASSENZA DI CO₂

Dapprima l'attività catalitica è stata studiata in assenza di CO₂, con una serie di 20 cicli RWF, per ogni isoterma, ed un'alimentazione continua di NO (990 ppm) con condizioni alternate ossidanti [O₂ (5.0%) per 120 secondi] e riducenti [H₂ (2.5%) per 15 secondi], in un intervallo di temperatura compreso fra 200 e 400°C.

Catalizzatori a base di Pt Nanoparticellare

I valori delle conversioni percentuali medie di NO per i catalizzatori supportati su γAl₂O₃ ed ottenuti utilizzando la sospensione nanoparticellare (suffisso _N) come precursore e Mg, Ba e una miscela equimolare dei due metalli come elemento di accumulo, sono riportati nella tabella 5.10.

In funzione del catalizzatore e dell'intervallo di temperatura investigato è possibile effettuare alcune considerazioni: il campione 3Mg-1Pt/ γ -Al₂O₃-N presenta un'attività minore rispetto agli altri e questa differenza aumenta all'aumentare della temperatura.

Il campione 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃-N mostra, nell'intervallo 200-300°C, un'elevata attività che tuttavia diminuisce a temperature superiori. Infine il campione 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃-N mostra attività elevata, soprattutto per temperature superiori a 250°C.

	Conv. % NO				
Temperatura	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
Catalizzatore					
3Mg-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -N	88	63	55	54	42
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -N	100	99	96	88	72
17Ba-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -N	90	94	99	98	98

Tab. 5.10 Attività dei catalizzatori 3Mg-1Pt/ γ -Al₂O₃-N, 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃-N e 1,5Mg8,5Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃-N a differenti temperature.

In figura 5.12, è riportato a titolo di esempio, l'andamento delle concentrazioni dei gas in uscita dal reattore, in funzione del tempo, per il catalizzatore 1.5Mg8.5Ba1Pt/ γ -Al₂O₃-N. Le concentrazioni di due cicli di ossidazione e riduzione sono state misurate con lo spettrometro di massa (NO, N₂ e O₂) e chemiluminescenza (NO_x).

Il campione a 350°C assorbe circa l'88% di NO nella fase ossidante, mentre questa capacità diminuisce durante la fase riducente. Dal confronto degli andamenti di NO e NO_x si può osservare come il campione produca, nella fase riducente, una modesta quantità di NO₂ (tabella 5.11). Seguendo invece la concentrazione di N₂, si osserva come questo prodotto sia formato in maniera considerevole, a dimostrazione di una buona selettività e capacità riducente.

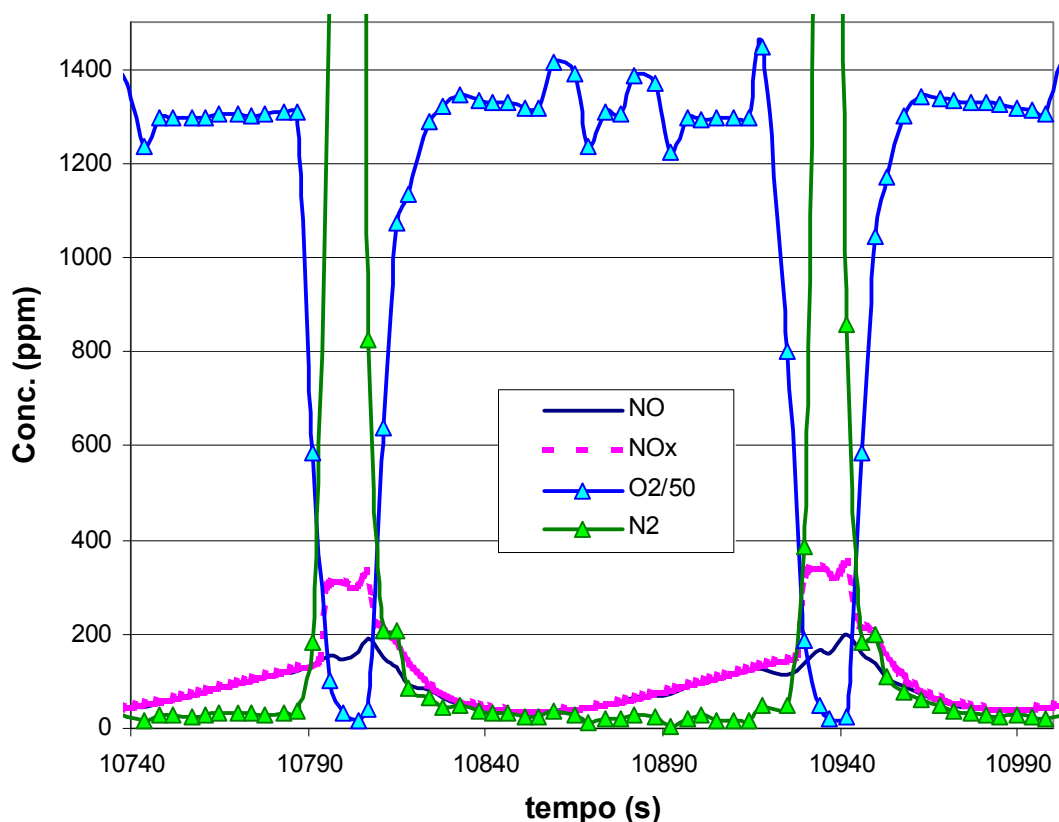


Fig. 5.12 Concentrazioni di NO , NO_x , N_2 e O_2 in uscita dal reattore per il catalizzatore $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba}1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3_N$ a $T = 350^\circ\text{C}$.

La quantità di NO_2 è stata determinata per differenza dai dati ottenuti dai singoli strumenti, quando il segnale di NO_x rilevato per chemiluminescenza era superiore a quello dell' NO misurato dallo spettrometro di massa.

Temperatura	% NO_2 prodotta				
	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
Catalizzatore					
3Mg-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3_N$	2	17	20	6	0
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3_N$	0	0	5	7	2
17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3_N$	8	4	0	0	0

Tab. 5.11 Produzione di NO_2 rispetto all' NO assorbito per i catalizzatori 3Mg-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3_N$, 17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3_N$ e 1,5Mg8,5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3_N$ a differenti temperature.

I valori riportati in tabella 5.11 evidenziano come la formazione di NO_2 sia più evidente per il campione contenente solo Mg, raggiungendo anche valori elevati, a dimostrazione di una modesta capacità riducente.

Catalizzatori a base di Pt ammoniacale

I valori delle conversioni percentuali medie di NO per i catalizzatori supportati su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ed ottenuti utilizzando la soluzione acquosa di $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ come precursore sono riportati nella tabella 5.12.

	Conv. % NO				
Temperatura	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
Catalizzatore					
3Mg-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	100	96	100	99	96
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	100	96	85	76	61
17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	87	96	100	100	99

Tab. 5.12 Attività dei catalizzatori 3Mg-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, 17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e 1,5Mg8,5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ a differenti temperature.

A differenza di quanto discusso in precedenza nel caso di sistemi a base di Pt nanoparticellare, per il campione 3Mg-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ si osserva una conversione % media di NO decisamente superiore in tutto l'intervallo di temperatura investigato. Viceversa il campione 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta un andamento dell'attività analogo a quello visto in precedenza, con valori elevati nell'intervallo 200-250°C, ma e con una chiara diminuzione dell'attività a temperature superiori. Infine il campione 17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ mostra un'attività del tutto simile al suo analogo ottenuto con la sospensione nanoparticellare, con un aumento della conversione per temperature superiori i 250°C.

Anche in questo caso per comprendere meglio il meccanismo dello storage/reduction è stato studiato l'andamento delle concentrazioni dei gas in uscita dal reattore in funzione del tempo per il catalizzatore 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; a titolo di esempio in figura 5.13 sono riportati due cicli di ossidazione e di riduzione. Il campione a 350°C assorbe circa l'80% di NO nella fase ossidante, mentre questa capacità diminuisce durante la fase riducente, tanto che una parte degli NO_x assorbiti, nella fase ossidante, vengono desorbiti anziché ridotti ad N_2 .

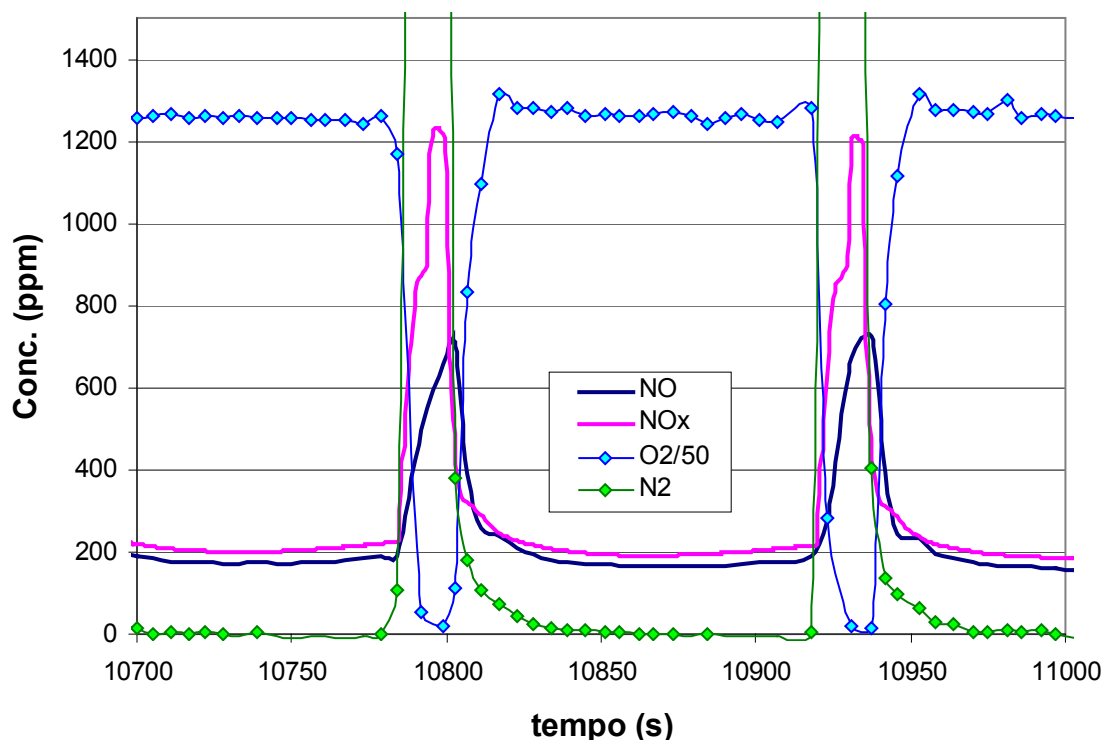


Fig. 5.13 Concentrazioni di NO, NO_x, N₂ e O₂ in uscita dal reattore per il catalizzatore 1.5Mg8.5Ba1Pt/γAl₂O₃ a T = 350°C.

Dalla differenza delle concentrazioni di NO_x (rilevato per chemiluminescenza) e di NO (misurato dallo spettrometro di massa) si può ricavare la quantità di NO₂ prodotta (tabella 5.13); la formazione di NO₂, risulta modesta ed è presente solo quando la conversione di NO si abbassa.

La formazione di NO₂ può derivare sia dalla parziale riduzione dei nitrati sia dalla reazione tra nitrati accumulati e NO inviato ($\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$).

Nella tabella 5.13 sono riportate per ogni catalizzatore le quantità di NO₂ prodotte in funzione della temperatura di reazione; generalmente la quantità di NO₂ è modesta e caratteristica di alcune temperature: per il campione 3Mg-1Pt/γAl₂O₃ la produzione di NO₂ si osserva solo a 250°C, mentre il catalizzatore 1,5Mg8,5Ba-1Pt/γAl₂O₃ forma NO₂ a temperature maggiori di 250°C ed il campione 17Ba-1Pt/γAl₂O₃ solo a temperature inferiori a 250°C. Pertanto sembra che la presenza contemporanea di Mg e Ba porti ad un peggioramento del comportamento catalitico.

	% NO ₂ prodotta				
Temperatura	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
Catalizzatore					
3Mg-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃	0	3	0	0	0
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃	0	1	5	7	2
17Ba-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃	11	2	0	0	0

Tab. 5.13 Produzione di NO₂ rispetto all'NO assorbito per i catalizzatori 3Mg-1Pt/ γ -Al₂O₃, 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃ e 1,5Mg8,5Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃ a differenti temperature.

Catalizzatori a base di ossido misto Mg(Al)O

Per i campioni supportati sull'ossido misto Mg(Al)O le conversioni percentuali medie di NO ottenute nell'intervallo di temperatura 200-400°C sono riportate nella tabella 5.14.

Si può notare come il catalizzatore 1Pt/HT 650-C 388_N a base di Pt nanoparticellare, nonostante abbia mostrato evidenze negli spettri XRD della presenza di Pt cristallino sulla superficie, presenta un'attività catalitica più costante del campione impregnato utilizzando la soluzione di Pt(NH₃)₂(NO₂)₂.

	Conv. % NO				
Temperatura	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
Catalizzatore					
1Pt/HT 650-C388	100	91	64	58	53
1Pt/HT 650-C388_N	98	83	85	81	78

Tab. 5.14 Attività dei catalizzatori 1Pt/HT 650-C 388 e 1Pt/HT 650-C 388_N a differenti temperature.

Gli andamenti delle concentrazioni dei gas in uscita dal reattore, in funzione del tempo, per i due campioni, sono riportati, a titolo di esempio, come due cicli di ossidazione e riduzione.

Il campione 1Pt/HT 650-C388 (Fig. 5.14A) a 350°C assorbe circa il 70% di NO nella fase ossidante, mentre assorbe molto meno durante la fase riducente. Dal confronto degli andamenti di NO (misurato allo spettrometro di massa) e di NO_x (misurati alla

chemiluminescenza) si può ricavare che il campione produce NO_2 sia durante la fase ossidante, che in quella riducente.

Il catalizzatore contenente Pt nanoparticellare 1Pt/HT 650-C388_N (Fig. 5.14B) a 350°C non genera NO_2 durante la fase ossidante, ma solamente durante lo stadio riducente, anche se in quantità nettamente inferiore rispetto al catalizzatore precedente, come riportato nella tabella 5.15.

Entrambi catalizzatori durante la fase riducente producono elevate quantità di N_2 , a dimostrazione che gran parte degli NO_x accumulati vengono selettivamente ridotti.

I dati riguardanti la formazione di NO_2 (Tab. 5.15) mostrano come il campione 1Pt/HT 650-C 388_N presenti una bassa formazione di NO_2 in tutto l'intervallo di temperatura investigato; al contrario il campione 1Pt/HT650-C 388 presenta un elevato valore di NO_2 formato nell'intervallo $300\text{-}350^\circ\text{C}$.

	% NO_2 prodotta				
Temperatura	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
Catalizzatore					
1Pt/HT 650-C388	0	3	18	13	3
1Pt/HT 650-C388_N	0	1	5	4	2

Tab. 5.15 Produzione di NO_2 rispetto all' NO assorbito per i catalizzatori 1Pt/HT 650-C 388 e 1Pt/HT 650-C 388_N a differenti temperature.

Dai risultati ottenuti sembra che la reazione di accumulo non necessiti di una elevata dispersione della fase attiva, visto che il campione sinterizzato (1Pt/HT 650-C388_N) mostra la migliore capacità assorbente e di riduzione.

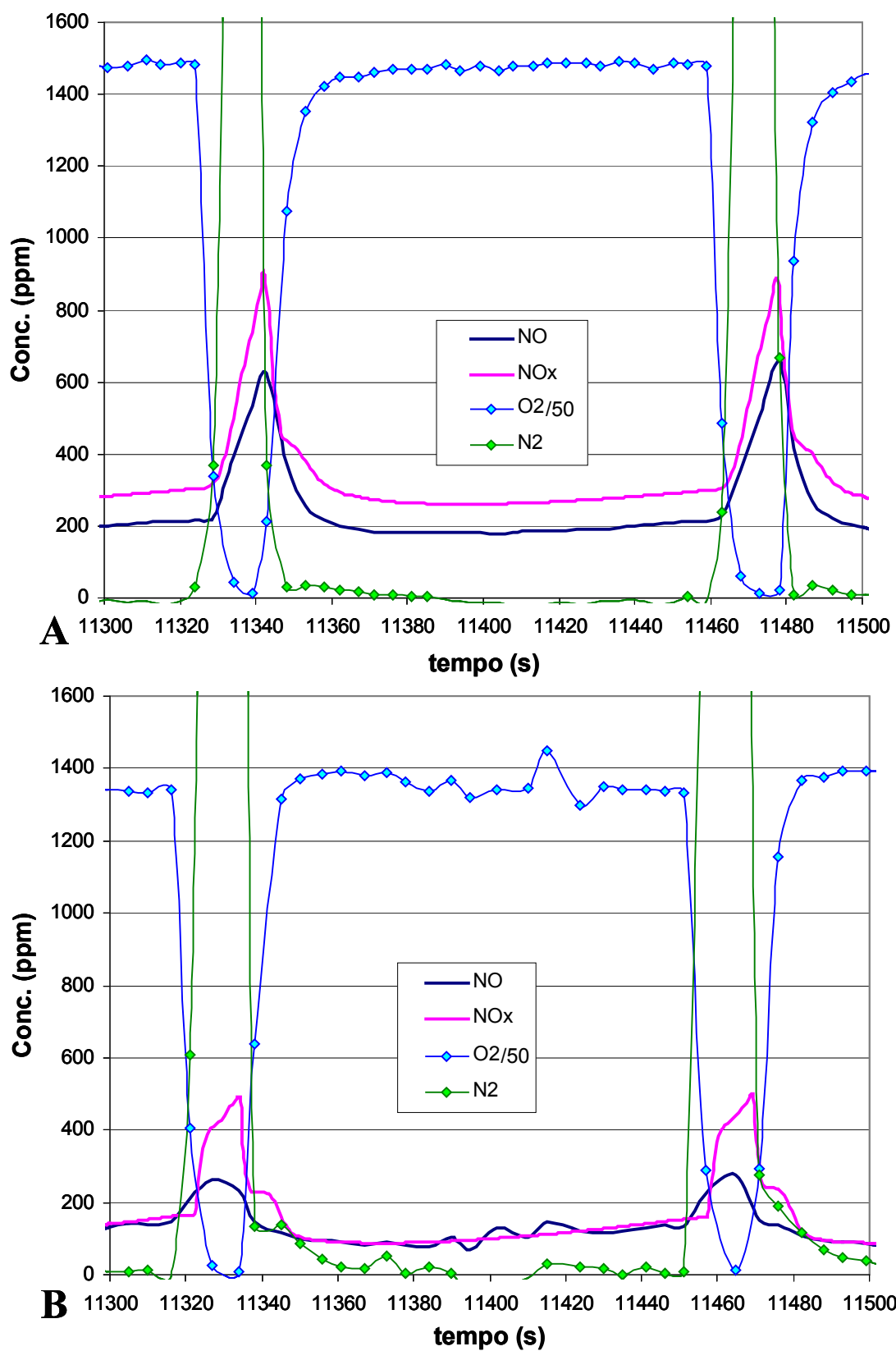


Fig. 5.14 Concentrazioni di NO, NO_x, N₂ e O₂ in uscita dal reattore per i catalizzatori **A)** *1Pt/HT 650 C-388* e **B)** *1Pt/HT 650 C-388_N* a $T = 350^{\circ}\text{C}$.

5.2.2 ATTIVITÀ CATALITICA IN PRESENZA DI CO₂

Una volta analizzato il comportamento dei catalizzatori nei confronti di una alimentazione con solo NO è stato approfondito lo studio investigando il comportamento in presenza di CO₂. Questo studio è risultato necessario per simulare meglio le condizioni all'interno del convertitore catalitico installato sulle autovetture, dove la CO₂ può raggiungere concentrazioni intorno al 10%.

I campioni sono stati studiati tramite una serie di 20 cicli RWF, per ogni isoterma, e da una alimentazione costituita un flusso continuo di NO (1002 ppm) e CO₂ (10%) e condizioni ossidanti [O₂ (5%) per 120 secondi] e riducenti [H₂ (2.5%) per 15 secondi] alternate.

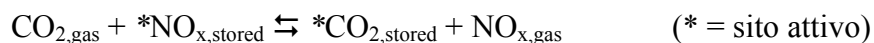
Catalizzatori a base di Pt Nanoparticellare

I valori delle conversioni percentuali medie di NO per i catalizzatori supportati su γ -Al₂O₃ ed ottenuti utilizzando la sospensione nanoparticellare (suffisso _N) come precursore sono riportati nella tabella 5.16.

	Conv. % NO				
Temperatura	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
Catalizzatore					
3Mg-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃ _N	98	92	87	77	67
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃ _N	93	85	80	68	59
17Ba-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃ _N	72	63	55	41	29

Tab. 5.16 Attività dei catalizzatori 3Mg-1Pt/ γ -Al₂O₃_N, 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃_N e 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃_N in presenza di CO₂ a differenti temperature.

Il catalizzatore 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃_N presenta un'attività notevolmente inferiore, rispetto a quanto riportato per la prova in assenza di CO₂ (tab. 5.10), con una diminuzione più marcata per $T \geq 250^\circ\text{C}$, come riportato anche nel paragrafo 3.2.3. Questo risultato conferma l'effetto competitivo della CO₂, che satura i siti attivi e quindi diminuisce i valori di conversione, con una diminuzione proporzionale alla basicità del metallo alcalino. La reazione prevista è:



I catalizzatori contenenti Mg o Ba-Mg essendo meno basici, subiscono meno l'effetto della CO_2 , con valori di conversione simili o addirittura più elevati a quelli della prova in assenza di CO_2 . Oltre ad influenzare la capacità d'accumulo la presenza di CO_2 porta ad un cambiamento nella formazione di NO_2 , che scompare completamente sia durante la fase ossidante sia in quella riducente.

Questo cambiamento può essere giustificato ipotizzando che CO_2 occupi i siti di accumulo alcalino-terrosi lontani dal Pt, adsorbendosi al posto di NO. In questo modo, soprattutto nella fase riducente, i nitrati accumulati si trovano esclusivamente nei pressi del metallo nobile che li riduce selettivamente. Viceversa, in assenza di CO_2 si è osservato come NO si accumulasse anche sui siti lontani dal Pt, reagendo durante la fase riducente con NO, dell'alimentazione, per formare NO_2 secondo la reazione:



La figura 5.15 riporta l'andamento delle concentrazioni dei gas in uscita dal reattore in funzione del tempo per il campione $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3_N$; si può osservare come a 350°C la capacità di assorbimento di NO alimentato, durante la fase ossidante, diminuisca in maniera molto rapida. L'andamento, analogo per tutti i campioni, è legato all'elevata presenza della CO_2 . In questo caso gli andamenti di NO e di NO_x sono sovrapponibili ed è possibile concludere che non si ha produzione di NO_2 .

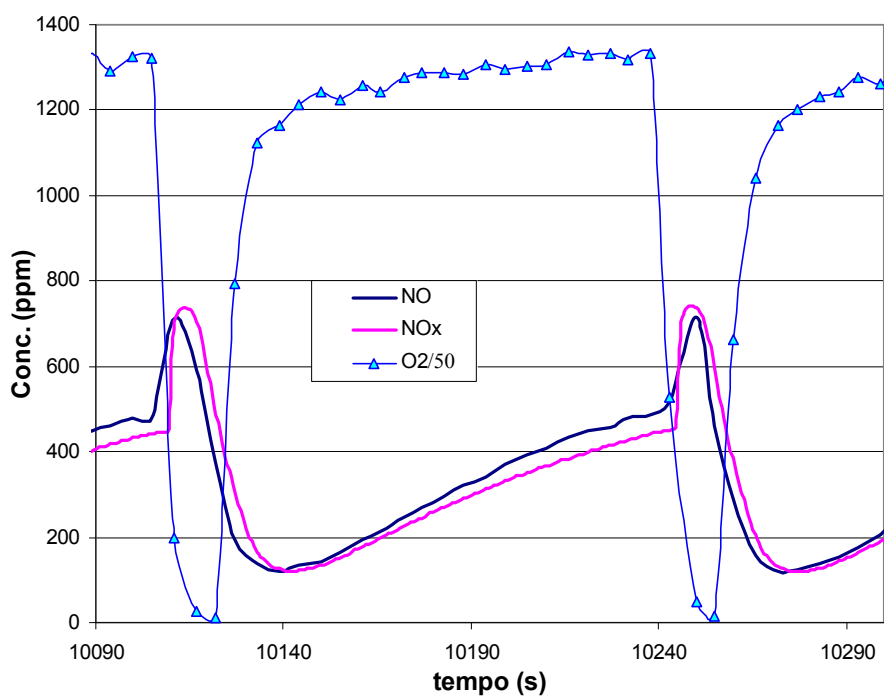


Fig. 5.15 Concentrazioni di NO, NO_x e O_2 in uscita dal reattore per il catalizzatore $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba}1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3_N$ a $T = 350^\circ\text{C}$.

Catalizzatori a base di Pt ammoniacale

I catalizzatori ottenuti utilizzando la soluzione acquosa di $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ mostrano l'effetto dovuto alla presenza di CO_2 (tabella 5.17); tutti i campioni, infatti, esibiscono un'attività leggermente inferiore a quella osservata in precedenza (tabella 5.12), con una diminuzione più marcata per $T \geq 300^\circ\text{C}$.

	Conv. % NO				
Temperatura	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
Catalizzatore					
3Mg-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	98	92	88	78	67
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	98	96	87	70	67
17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	98	89	80	67	52

Tab. 5.17 Attività dei catalizzatori 3Mg-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, 17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e 1,5Mg8,5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in presenza di CO_2 a differenti temperature.

Riportando l'andamento delle concentrazioni delle specie NO, NO_x e O_2 in uscita dal reattore in funzione del tempo, per il catalizzatore 1.5Mg8.5Ba1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 5.16), si può osservare che il comportamento durante la fase ossidante è simile a quello riportato in assenza di CO_2 , con un assorbimento, a 350°C , medio di NO dell'80% mentre durante la fase riducente non si riscontra più il desorbimento di NO_x e la formazione di NO_2 .

Anche per questi campioni si può ipotizzare che la CO_2 occupi i siti degli elementi alcalino-terrosi lontani dal Pt, adsorbendosi al posto di NO e quindi impedendo che i nitrati accumulati reagiscano con l'NO formando NO_2 . I nitrati trovandosi nei pressi del metallo nobile vengono quindi ridotti selettivamente.

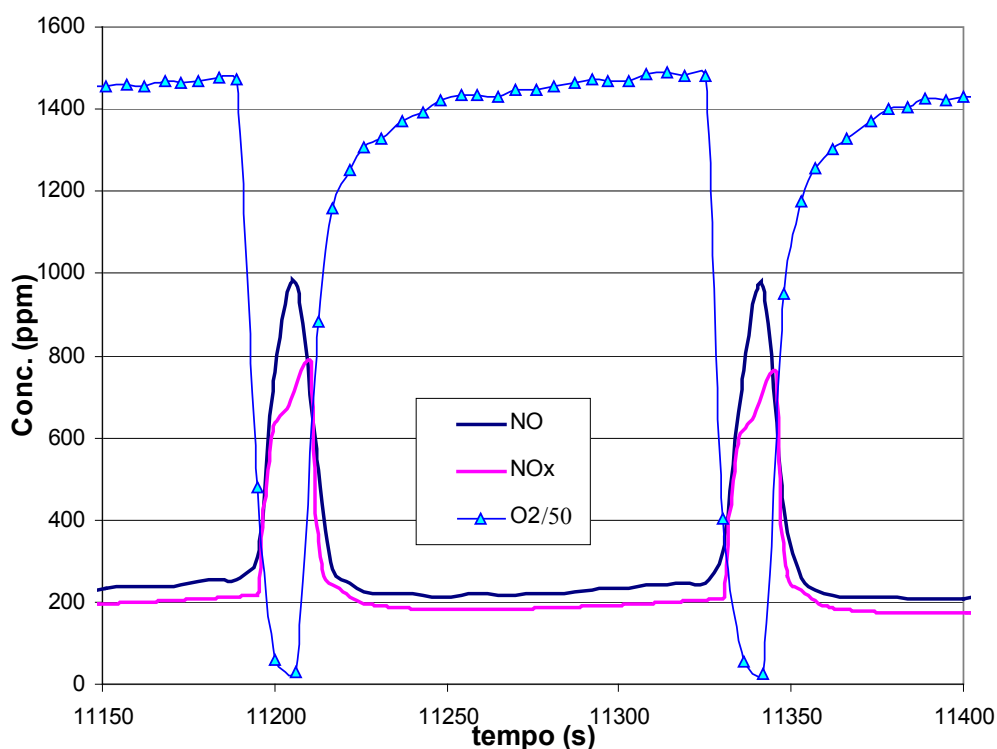


Fig. 5.16 Concentrazioni di NO, NO_x e O₂ in uscita dal reattore per 1.5Mg8.5Ba1Pt/γAl₂O₃ a T = 350°C.

Catalizzatori a base di ossido misto Mg(Al)O

In tabella 5.18 sono riportati i valori di conversione media di NO nell'intervallo 200-400°C per i campioni supportati sull'ossido misto Mg(Al)O. E' possibile osservare come il campione 1Pt/HT 650-C 388 presenti valori di conversione più elevati rispetto a quelli della prova effettuata in assenza di CO₂, attribuibili anche in questo caso alla mancata formazione di NO₂. Al contrario, per il campione 1Pt/HT 650-C 388_N, la presenza di Pt sinterizzato l'attività catalitica decresce rapidamente già a bassa temperatura, probabilmente a causa della presenza di un competitore, come la CO₂, per l'accumulo di NO associata alla presenza di Pt in forma sinterizzata.

	Conv. % NO				
Temperatura	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
Catalizzatore					
1Pt/HT 650-C388	100	95	79	65	63
1Pt/HT 650-C388_N	93	66	60	61	56

Tab. 5.18 Attività dei catalizzatori 1Pt/HT 650-C388 e 1Pt/HT 650-C388_N a differenti temperature.

Le figure 5.17 e 5.18 riportano l'andamento delle concentrazioni dei gas in uscita dal reattore, in funzione del tempo per due cicli di ossidazione e riduzione, a 350°C per i due campioni su ossido misto (1Pt/HT 650-C 388 e 1Pt/HT 650-C 388_N rispettivamente).

Il catalizzatore 1Pt/HT 650-C 388 (Fig. 5.17) ha un assorbimento costante di NO, con un segnale che corrisponde ad un assorbimento medio, durante la fase ossidante, dell'80% di NO e come visto per i campioni supportati su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ la CO_2 occupando i siti di accumulo lontani dal Pt, impedisce ai nitrati accumulati di formare NO_2 .

Dall'andamento delle concentrazioni di NO e NO_x (Fig. 5.18) si può notare come il campione 1Pt/HT 650-C388_N tenda a saturare più rapidamente i siti di accumulo probabilmente perché, la minore dispersione del Pt permette alla CO_2 di saturare i siti attivi, con conseguente diminuzione dei valori di conversione.

Dopo la caratterizzazione e le misure dell'attività dei catalizzatori in assenza ed in presenza di CO_2 (condizione quest'ultima più prossima a quella reale), è stato possibile comprendere che i campioni impregnati con Pt nanoparticellare presentano alcune problematiche date dalla preparazione, la presenza di composti carboniosi sulla superficie e della bassa dispersione della fase attiva, con una conseguente minore attività catalitica in presenza di un competitore come la CO_2 .

Al contrario i catalizzatori ottenuti per impregnazione con la soluzione acquosa di $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ presentano una buona dispersione della fase attiva, un'ottima attività catalitica, stabile nel tempo, e sono meno influenzabili dalla presenza di CO_2 .

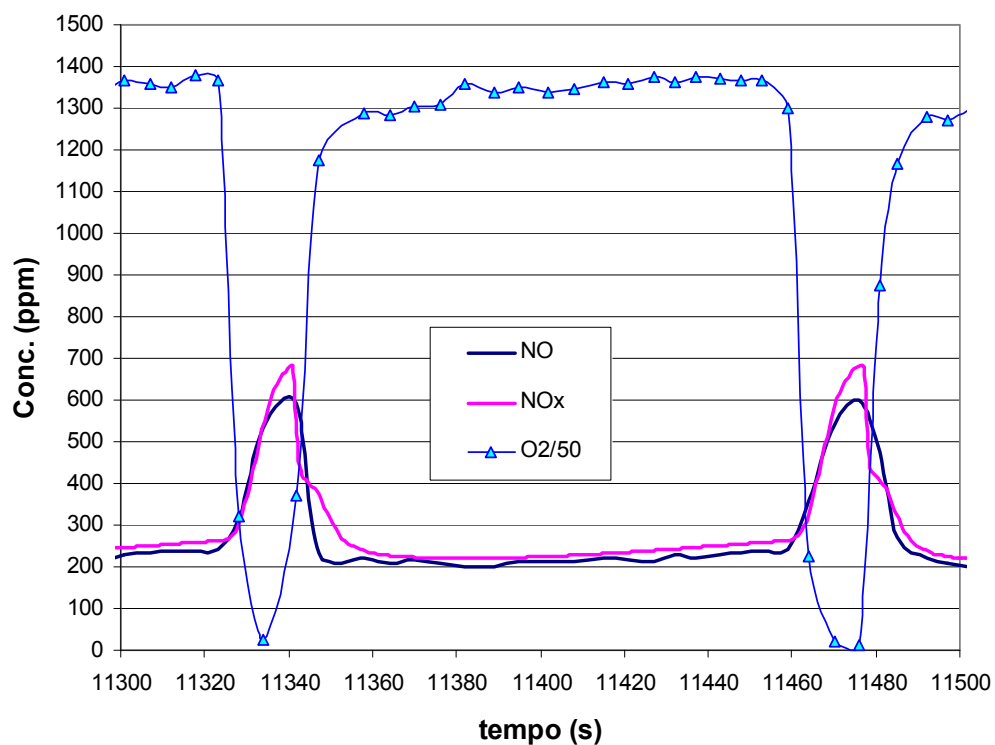


Fig. 5.17 Concentrazioni di NO, NO_x e O₂ in uscita dal reattore per il catalizzatore 1Pt/HT 650-C388 a $T = 350^{\circ}\text{C}$.

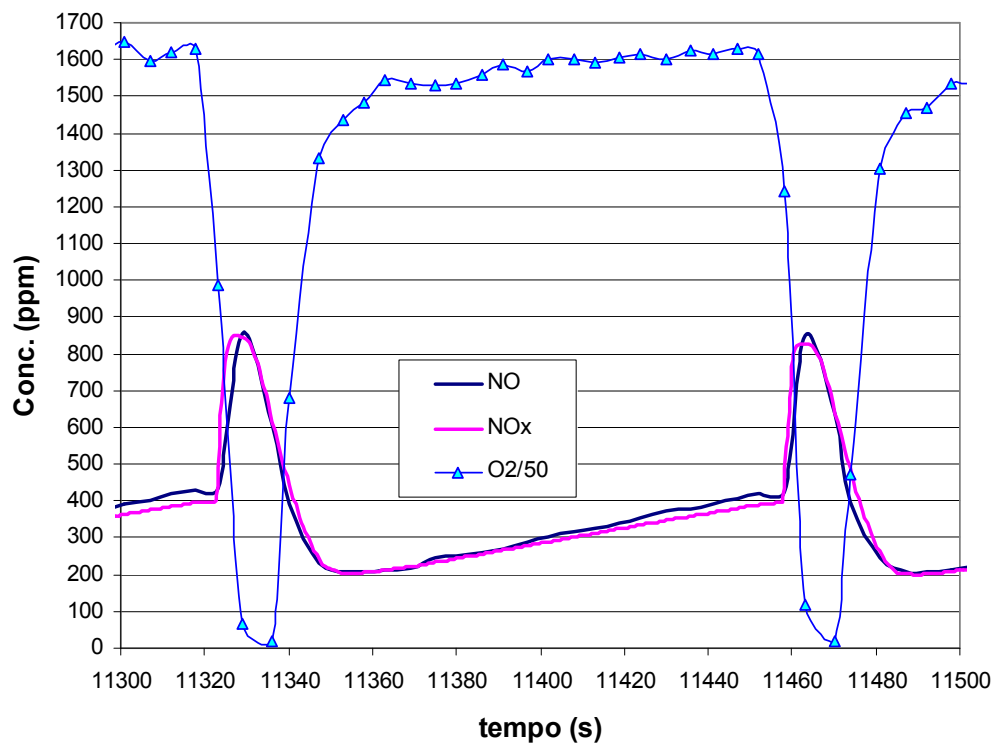


Fig. 5.18 Concentrazioni di NO, NO_x e O₂ in uscita dal reattore per il catalizzatore 1Pt/HT 650-C388_N a $T = 350^{\circ}\text{C}$.

5.2.3 RESISTENZA ALL'AVVELENAMENTO CON SO₂

Il comportamento dei catalizzatori migliori è stato studiato anche in presenza di SO₂. Come già detto, nel paragrafo 3.2.7, SO₂ deriva dalla combustione di composti solforati presenti nel combustibile; e viene facilmente ossidato sul Pt a SO₃ che reagisce rapidamente con i metalli alcalini per formare un solfato, molto più stabile sia dei nitrati sia dei carbonati.

I campioni sono stati studiati con un'alimentazione costituita da un flusso continuo di NO (1004 ppm), CO₂ (10%) con e senza SO₂ (63 ppm) e condizioni ossidanti [O₂ (5%) per 120 secondi] e riducenti [H₂ (2.5%) per 15 secondi] alternate. La prima serie di prove è stata effettuata senza l'aggiunta di SO₂, la seconda in presenza di SO₂ e la terza di nuovo senza SO₂. Lo schema dei cicli è riportato in tabella 5.19.

Temperatura (°C)	Cicli ossidanti e riducenti continui
200	34
200-250 (rampa 5°C/min.)	4
250	34
250-300 (rampa 5°C/min.)	4
300	34
300-350 (rampa 5°C/min.)	4
350	34
350-400 (rampa 5°C/min.)	4
400	34

Tab. 5.19 Prova di resistenza all'avvelenamento con SO₂.

I risultati delle conversioni percentuali medie di NO a differenti temperature, per i catalizzatori supportati su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ed ottenuti utilizzando la soluzione acquosa di $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ sono riportati nella figura 5.19.

17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Il catalizzatore 17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 5. 19a), durante la seconda prova, in presenza di SO₂ in alimentazione, diminuisce fortemente la conversione di NO (circa il 15-20% in meno), specialmente a bassa temperatura. Questo è probabilmente dovuto all'elevata stabilità dei solfati di bario, che occupano i siti attivi sulla superficie. Aumentando la temperatura ($T > 300^\circ\text{C}$) l'attività del catalizzatore subisce una diminuzione del 10%.

Questo è possibile perché, come riportato in letteratura, la presenza di H_2 e CO_2 decompone i solfati di bario a temperature superiori ai $300^\circ C$, con formazione di BaO e SO_2 [30].

Anche nella terza prova (dopo SO_2), nonostante non sia più presente SO_2 , il campione mostra un'attività che rimane modesta fino a $300^\circ C$. A temperatura maggiore ($350-400^\circ C$), il catalizzatore recupera la stessa conversione, della prova iniziale perché tramite, differenti fattori (temperatura, CO_2 ed i cicli riducenti con H_2), i solfati di bario vengono decomposti, liberando i siti attivi.

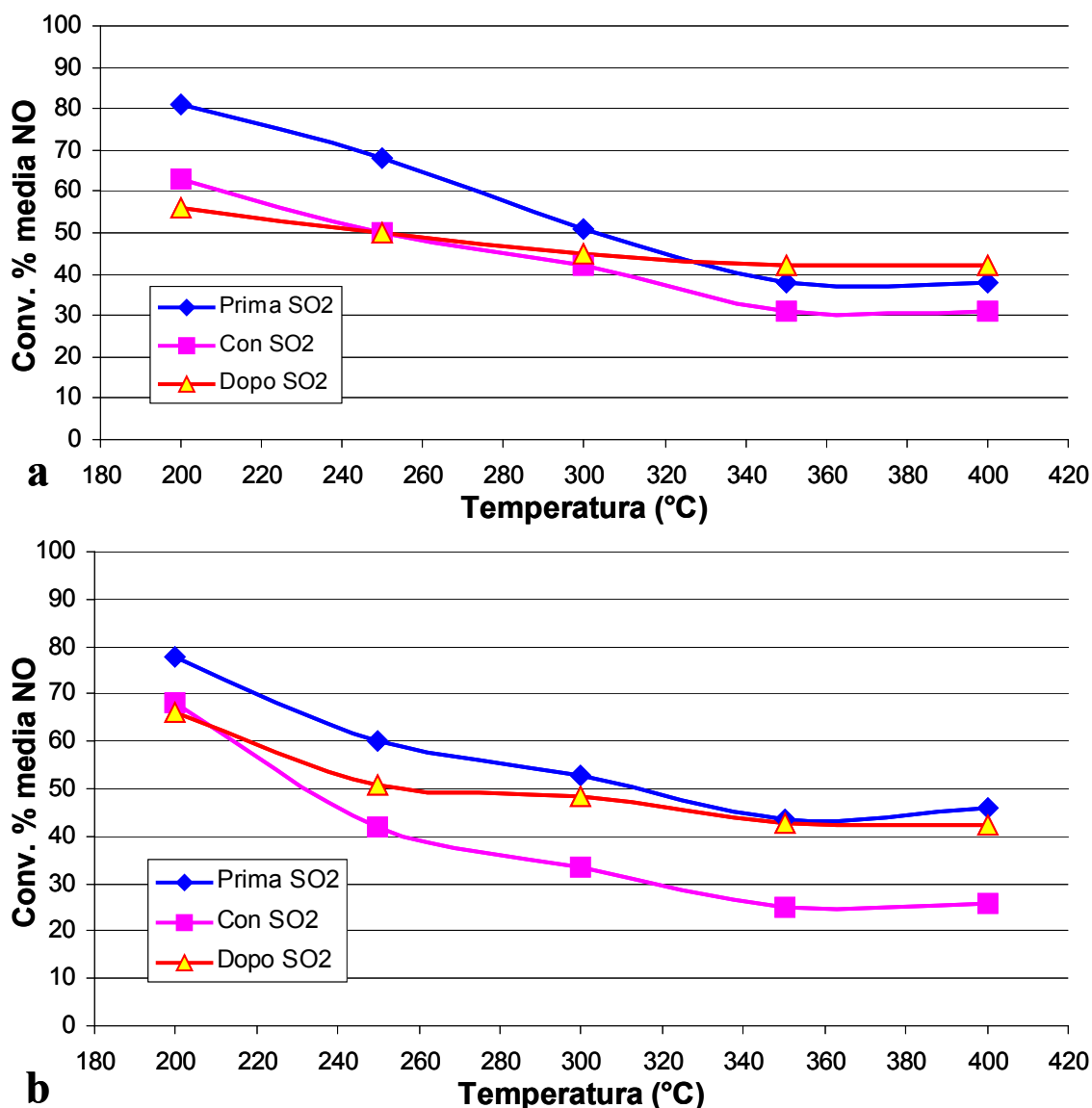


Fig. 5.19 Prova di resistenza all'avvelenamento con SO_2 conversione % media misurata ad ogni isoterma **a)** = 17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃; **b)** = 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃.

1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃

Anche il catalizzatore 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃ (Fig. 5.19b) mostra un avvelenamento da SO₂ con una diminuzione di attività di circa il 20%, in tutto l'intervallo di temperatura investigato.

A differenza del campione di riferimento questo catalizzatore nella terza prova (dopo SO₂), recupera più rapidamente l'attività catalitica e già a 300°C mostra gli stessi valori ottenuti in assenza di SO₂; probabilmente il catalizzatore contenente Ba-Mg essendo meno basico e meno cristallino, forma solfati meno stabili [31-33].

I dati evidenziano come l'SO₂ formi solfati più stabili sul catalizzatore di riferimento, piuttosto che sul sistema Ba-Mg, difatti il campione 17Ba1Pt/ γ Al₂O₃ recupera i valori iniziali di attività solo dopo molti cicli di rigenerazione e temperature superiori a 300°C. Tuttavia anche per questo catalizzatore l'avvelenamento da SO₂ sembra essere di tipo reversibile [9,10].

5.2.4 CAPACITÀ DI ACCUMULO E RIGENERABILITÀ DEI CATALIZZATORI IN ASSENZA DI CO₂

L'attività dei catalizzatori è stata analizzata con una serie di cicli continui ossidanti e riducenti, simulando le modalità effettive di funzionamento come sistema NSR (capacità di accumulo complessiva e la rigenerabilità dei catalizzatori). Tuttavia è importante anche determinare la capacità di accumulo complessiva di NO_x e la rigenerabilità dei catalizzatori. La prova è stata eseguita con un'alimentazione continua costituita da NO (990 ppm), O₂ (5 %) ed He (resto) per il tempo necessario a iniziare la saturazione dei siti di accumulo e ottenere 200 ppm di NO_x in uscita dal reattore, seguita da una fase riducente in cui nell'alimentazione l'ossigeno era sostituito con H₂ (2.5 %) per un periodo di tempo proporzionale alla fase ossidante ($t_{H_2} = t_{O_2}/8$), simile a quello utilizzato per le prove precedenti. Questo ciclo di prove è stato ripetuto per quattro volte a 200, 300 e 400°C per verificare la rigenerabilità e la stabilità dei catalizzatori.

Sono stati studiati i campioni impregnati con la soluzione nitroso/ammoniacale di Pt supportati su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Nella tabella 5.20 è riportata la capacità di accumulo per i catalizzatori 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e 17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ nell'intervallo di temperatura investigato. In accordo con la letteratura [34-36] il catalizzatore di riferimento mostra una capacità di accumulo modesta a bassa temperatura (200°C), già evidenziata dalle prove precedenti, che aumenta per temperature superiori ai 300°C.

Il campione contenente Mg e Ba mostra, invece, una capacità di assorbimento migliore nell'intervallo 200-300°C, ma che diminuisce a 400°C.

Nella figura 5.20 sono riportati, a titolo d'esempio, i cicli di assorbimento-riduzione per i catalizzatori 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e 17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in tutto l'intervallo di temperatura investigato. Dall'andamento delle concentrazioni di NO, NO_x, N₂, NH₃ ed O₂ in uscita dal reattore è possibile comprendere il meccanismo di accumulo e soprattutto quello della riduzione.

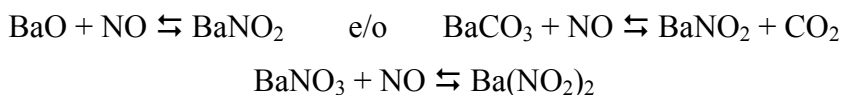
Osservando la fase di accumulo, questa è del tutto simile a quella descritta in letteratura (vedi paragrafo 3.2.2), con il segnale di NO_x che cresce man mano che si raggiunge la saturazione dei siti attivi. La fase riducente, con H₂, è estremamente interessante, poiché non è molto citata e si ottengono prodotti differenti in funzione del tempo di riduzione, della temperatura e del catalizzatore.

	NO assorbito (mmol NO/mmol elemento di accumulo)			
200°C	1° ciclo	2° ciclo	3° ciclo	4° ciclo
17Ba-1Pt/ γ Al ₂ O ₃	0.17	0.15	0.15	0.15
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al ₂ O ₃	0.34	0.28	0.28	0.28
300°C				
17Ba-1Pt/ γ Al ₂ O ₃	0.36	0.34	0.34	0.34
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al ₂ O ₃	0.29	0.32	0.32	0.32
400°C				
17Ba-1Pt/ γ Al ₂ O ₃	0.46	0.44	0.43	N.D.
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al ₂ O ₃	0.19	0.19	0.18	0.18

Tab. 5.20 Capacità d'accumulo in funzione della temperatura dei campioni 17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃ 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃.

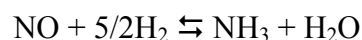
17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃ (fase riducente)

In figura 5.20 (a, c, e) è riportato il comportamento del campione di riferimento a differenti temperature. La prima considerazione riguarda la capacità di assorbire NO all'inizio della fase riducente, dovuta, probabilmente, sia alla basicità del Ba (BaO e BaCO₃) che accumula NO in assenza di O₂, sia per reazione con i nitrati, ancora non ridotti, secondo le seguenti reazioni:



Perché l'accumulo possa avvenire si può immaginare che la superficie del catalizzatore sia liberata dai nitrati accumulati attraverso la riduzione (con formazione di N₂ e H₂O) e sia quindi disponibile ad assorbire NO.

Nella seconda parte della riduzione, quando si osserva un aumento della concentrazione di H₂, si osserva la produzione di NH₃, che rimane costante all'aumentare della temperatura. L'ammoniaca potrebbe formarsi per reazione tra H₂ e nitrati accumulati e NO inviato, secondo le seguenti reazioni:



	NH ₃ prodotta rispetto a NO assorbito (%) (% NH ₃ = mmol NH ₃ /mmol NO _{ads} * 100)			
200°C	1° ciclo	2° ciclo	3° ciclo	4° ciclo
17Ba-1Pt/γAl ₂ O ₃	11	12	16	16
1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl ₂ O ₃	10	11	11	11
300°C				
17Ba-1Pt/γAl ₂ O ₃	12	13	14	14
1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl ₂ O ₃	8	8	8	8
400°C				
17Ba-1Pt/γAl ₂ O ₃	14	15	15	N.D.
1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl ₂ O ₃	11	10	10	10

Tab. 5.21 Produzione % di NH₃ rispetto all'NO assorbito in funzione della temperatura dei campioni 17Ba-1Pt/γAl₂O₃ 1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl₂O₃.

1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl₂O₃ (fase riducente)

Il comportamento del campione contenente i due metalli alcalini si può osservare in figura 5.20 (b, d, f). La prima differenza che si nota è che, al contrario del catalizzatore di riferimento, la capacità di assorbire NO all'inizio della fase riducente, diminuisce sensibilmente all'aumentare della temperatura. A 400°C osserviamo anche il desorbimento di NO accumulato in precedenza; probabilmente le proprietà chimico-fisiche del sistema Ba-Mg (minore presenza di BaCO₃, minore dispersione del Pt e minore basicità) non permettono di assorbire/trattenere nella superficie NO in assenza di O₂.

Un'altra differenza si osserva nella formazione di NH_3 , che, per questo campione, avviene quando la produzione di N_2 termina e, nello stesso tempo, la concentrazione di H_2 cresce.

Per entrambi i catalizzatori, la formazione di ammoniaca (processo che è stato approfondito solo negli ultimi due anni, vedi paragrafo 3.2.5) potrebbe essere utilizzata come un indice che la riduzione dei nitrati accumulati è arrivata al termine e che il tempo ottimale per la riduzione è stato raggiunto o superato.

Nella tabella 5.21 viene riportata la percentuale di NH_3 prodotta rispetto alla quantità di NO assorbito ($\% \text{NH}_3 = \text{mmol NH}_3 / \text{mmol NO}_{\text{ads}} * 100$) per i catalizzatori 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e 17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ nell'intervallo di temperatura investigato.

Il catalizzatore 17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ mostra una quantità maggiore di NH_3 prodotta, rispetto al campione 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

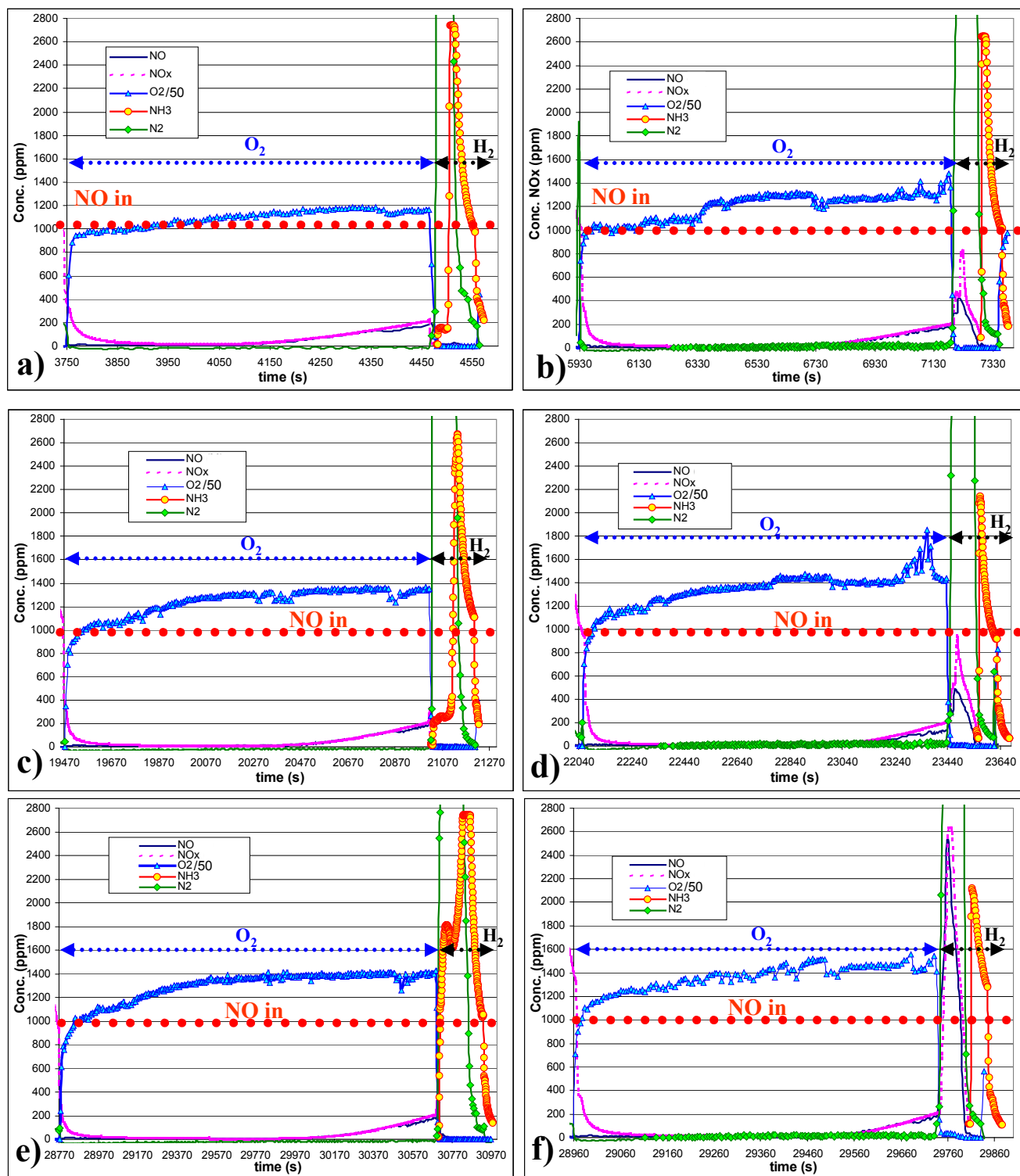


Fig. 5.20 Concentrazione di NO, NO_x, NH₃, N₂ e O₂ in uscita dal reattore per il catalizzatore 17Ba-1Pt/γAl₂O₃ (a = 200°C, c = 300°C, e = 400°C) e 1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl₂O₃ (b = 200°C, d = 300°C, f = 400°C).

Per comprendere meglio il meccanismo di formazione di ammoniaca si è scelto di utilizzare il catalizzatore di riferimento (17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃) e di effettuare 4 cicli di assorbimento e riduzione modificando alcuni fattori (Tab 5.22):

1. *Concentrazione di H₂*, in modo da verificare se questa potesse influenzare la rigenerabilità del campione e i prodotti della riduzione. Variando la concentrazione dal 3.0 al 1.0 % è stato aumentato il tempo della riduzione, in modo da ottenere una pulizia completa del catalizzatore,
2. *Alimentazione durante la fase riducente*, una volta raggiunti i 200 ppm di NO_x in uscita dal reattore, oltre a togliere l'O₂ dall'alimentazione si è tolto anche NO. Così facendo la riduzione è avvenuta tra H₂ alimentato e gli NO_x accumulati sulla superficie del catalizzatore. In questo modo è possibile verificare la quantità di NH₃ prodotta per riduzione dei nitrati e quella per riduzione di NO alimentato.

La prova è stata eseguita con un'alimentazione continua costituita da NO (990 ppm), O₂ (5 %) ed He (resto) per il tempo necessario a iniziare la saturazione dei siti di accumulo e ottenere 200 ppm di NO_x in uscita dal reattore, seguita da una fase riducente in cui nell'alimentazione l'ossigeno era sostituito con H₂ (2.5 %) per un periodo di tempo proporzionale alla fase ossidante ($t_{H_2} = t_{O_2}/8$).

In tabella 5.22 sono riportate le percentuali mediate sui 4 cicli di NH₃ prodotta in funzione della temperatura, della concentrazione di H₂ e del tipo di alimentazione (con e senza NO nella fase riducente).

A 200°C la quantità di NH₃ prodotta è molto elevata e una quantità del 10% proviene dalla riduzione di NO inviato. Aumentando la temperatura si osserva una maggiore selettività con una minore formazione di NH₃ che, in questo caso, è per la maggior parte prodotta per riduzione di NO inviato piuttosto che dagli NO_x accumulati.

Già a bassa temperatura, ma in maniera più evidente a 400°C, si osserva che diminuendo la concentrazione di H₂ diminuisce la % di ammoniaca prodotta. Probabilmente aumentando la temperatura i meccanismi di riduzione subiscono un accelerazione e sia l'H₂ attivato che i nitrati presenti sul catalizzatore (in superficie e nel bulk) si spostano più rapidamente e riescono a raggiungere il Pt e a ridursi prima che la superficie diventi eccessivamente riducente (vedi paragrafo 3.2.5).

La differente mobilità permette di spiegare perché sia a bassa temperatura sia per alte concentrazioni di H_2 si produca una maggiore quantità di NH_3 .

	NH_3 prodotta rispetto a NO assorbito (%) (% NH_3 = mmol NH_3/mmol NO_{ads} * 100)				
200°C	3.0 % H_2	2.5 % H_2	2.0 % H_2	1.5 % H_2	1.0 % H_2
con NO	21	22	21	19	11
senza NO	14	15	15	13	10
300°C					
con NO	5	5	6	7	8
senza NO	1	3	2	2	2
400°C					
con NO	12	12	6	7	0
senza NO	3	3	2	2	0

Tab. 5.22 Produzione % di NH_3 rispetto all'NO assorbito per il campione 17Ba-1Pt/ γ - Al_2O_3 in funzione della temperatura, della quantità di H_2 ; con e senza NO durante la fase riducente.

Riportando gli andamenti delle concentrazioni di NO, NO_x , N_2 , H_2 , NH_3 ed O_2 in uscita dal reattore in funzione del tempo è possibile osservare il comportamento del catalizzatore in presenza o in assenza di NO e comprendere il meccanismo proposto. Nella figura 5.21 sono riportati, a titolo d'esempio, alcuni cicli di assorbimento e riduzione per il catalizzatore 17Ba-1Pt/ γ - Al_2O_3 a 300°C con differenti concentrazioni di idrogeno e differente alimentazione durante la fase riducente. Come visto in precedenza la formazione di NH_3 inizia nel momento in cui l' H_2 in uscita aumenta e raggiunge concentrazioni elevate.

Nella figura 5.21 (a, c, e) durante la fase di riduzione l'NO è stato alimentato, e la quantità di NH_3 risulta piuttosto elevata e si forma fino a quando è presente l' H_2 , a

dimostrazione che anche l'NO alimentato viene ridotto a causa dell'ambiente fortemente riducente.

Se invece durante la fase di riduzione NO viene tolto dall'alimentazione (figura 5.21 b, d, f) la parte iniziale del picco dell' NH_3 è simile a quella vista in precedenza, ma la produzione termina quando è ancora presente H_2 .

Questo dimostra che la formazione di NH_3 osservata nelle figure precedenti in realtà è dovuta a due riduzioni sovrapposte: quella dei nitrati seguita da quella di NO alimentato.

Se invece si osserva la sequenza in funzione della diminuzione della quantità di H_2 utilizzata, da 3 a 2 a 1%, si può notare che il massimo raggiunto dall' NH_3 diminuisce sensibilmente al diminuire della concentrazione di H_2 , in accordo con la teoria che vede la mobilità degli NO_x accumulati o dell' H_2 attivato svolgere un ruolo importante.

La riduzione, non selettiva, dei nitriti/nitrati accumulati e di NO alimentato, è dovuta al fatto che dopo un certo periodo la superficie del catalizzatore diviene più ricca in H_2 che in composti azotati ed il rapporto H/N diventa estremamente elevato e la formazione di ammoniaca è più probabile.

Si può quindi concludere che diminuendo la concentrazione del riducente, o aumentando la temperatura, si concede maggior tempo, o maggiore energia, alle specie adsorbite sulla superficie e nel bulk di muoversi e di raggiungere il Pt prima che l'ambiente diventi troppo riducente e quindi meno selettivo.

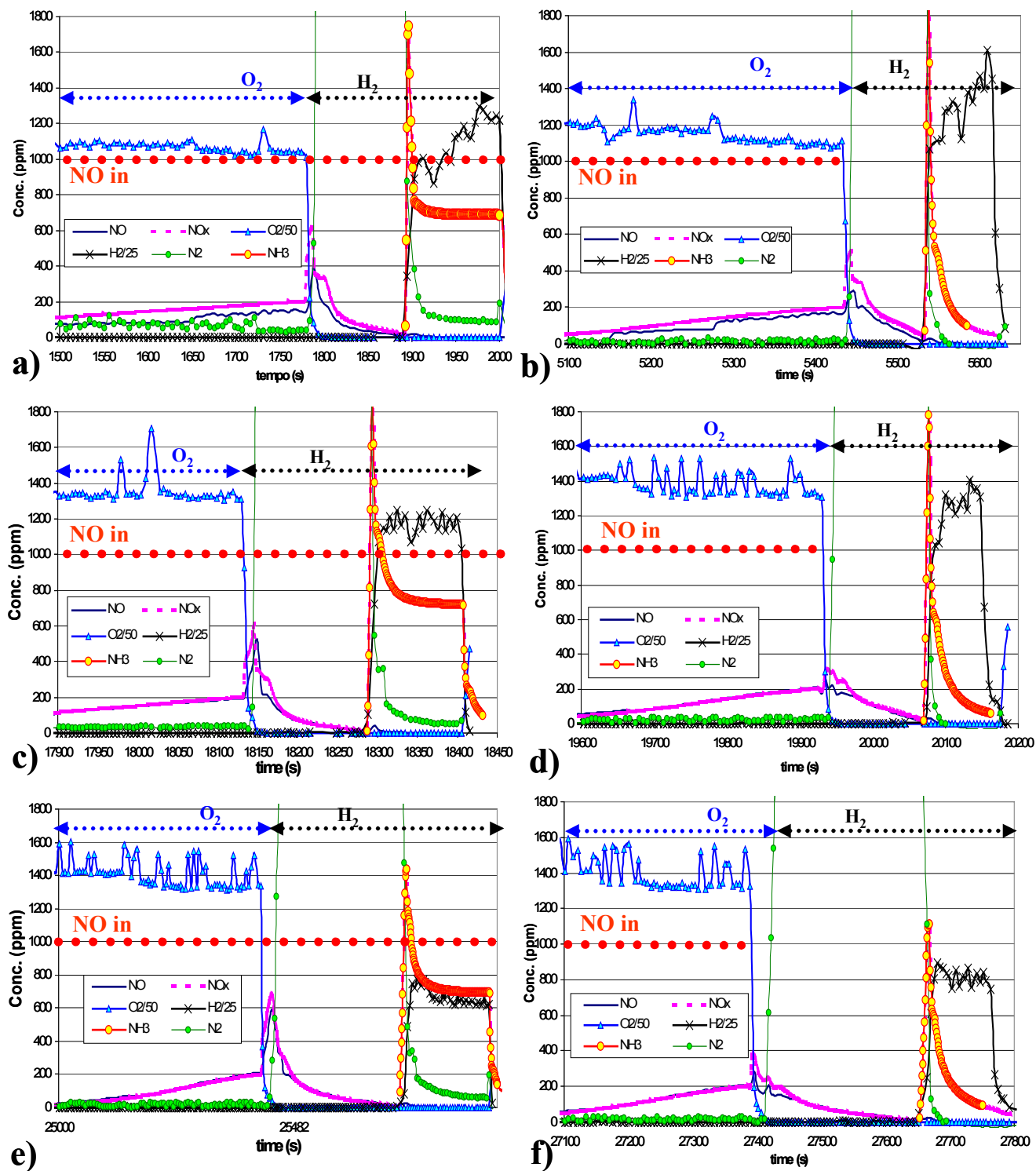


Fig. 5.21: Concentrazione di NO, NO_x, NH₃, N₂ e O₂ in uscita dal reattore per il catalizzatore 17Ba-1Pt/γAl₂O₃ a 300°C. Differenti concentrazioni di H₂ (a, b = 3.0%, c, d = 2.0%, e, f = 1.0 %) e differenti alimentazioni in fase riducente (a, c, e = 1000 pmm NO; b, d, f = 0 ppm NO).

5.2.5 CAPACITÀ DI ACCUMULO E RIGENERABILITÀ DEI CATALIZZATORI IN PRESENZA DI CO₂

La capacità di accumulo e la rigerabilità dei due campioni è stata analizzata anche alla presenza di CO₂, per comprendere meglio il meccanismo in condizioni più simili a quelle reali.

La prova è stata eseguita con un'alimentazione continua costituita da NO (1008 ppm), CO₂ (10%) e O₂ (5 %) ed He (resto) per il tempo necessario a iniziare la saturazione dei siti di accumulo e ottenere 200 ppm di NO_x in uscita dal reattore, seguita da una fase riducente in cui nell'alimentazione l'ossigeno era sostituito con H₂ (2.5 %) per un periodo di tempo proporzionale alla fase ossidante ($t_{H_2} = t_{O_2}/8$). Questo ciclo di prove è stato ripetuto per cinque volte a 200, 300 e 400°C per verificare la rigenerabilità e la stabilità dei catalizzatori. La capacità di accumulo per i catalizzatori 1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl₂O₃ e 17Ba-1Pt/γAl₂O₃ tra 200 e 400°C viene riportata nella tabella 5.23.

	NO assorbito (mmol NO/mmol elemento di accumulo)				
200°C	1° ciclo	2° ciclo	3° ciclo	4° ciclo	5° ciclo
17Ba-1Pt/γAl ₂ O ₃	0.02	0.04	0.05	0.05	0.04
1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl ₂ O ₃	0.34	0.15	0.14	0.14	0.14
300°C					
17Ba-1Pt/γAl ₂ O ₃	0.11	0.11	0.12	0.13	0.14
1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl ₂ O ₃	0.12	0.12	0.14	0.17	0.22
400°C					
17Ba-1Pt/γAl ₂ O ₃	0.10	0.24	0.24	0.24	0.24
1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl ₂ O ₃	0.12	0.14	0.14	0.14	0.15

Tab. 5.23 Capacità di accumulo, in presenza di CO₂, per i differenti catalizzatori in funzione della temperatura.

Dai valori riportati in tabella 5.23 è evidente che il sistema Ba-Mg abbia una maggiore capacità di accumulo nell'intervallo 200-300°C, mentre il campione di riferimento risente della presenza di CO₂ e mostra una capacità maggiore solo per temperature superiori (400°C).

Dall'andamento delle concentrazioni di NO, NO_x, H₂O, NH₃ ed O₂ in funzione del tempo (Fig. 5.22) e dalla quantità di NH₃ prodotta (Tab. 5.24) è possibile comprendere il meccanismo di accumulo e della riduzione in presenza di CO₂. Non è stato possibile monitorare l'N₂ perché il segnale di questo elemento si sovrappone a quello della CO₂ e per seguire l'andamento della riduzione si è osservato quello dell'acqua.

17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃

La presenza di CO₂ porta ad una diminuzione della capacità di accumulo, ma anche ad una minore formazione di ammoniaca durante la fase riducente (Tab. 5.24):

- la quantità di NO_x accumulati è diminuita del 60-70% rispetto alla prova senza CO₂,
- la capacità assorbente durante la riduzione (in assenza di O₂) diminuisce sensibilmente,
- durante la fase riducente il campione produce H₂O e quando l'idrogeno comincia ad essere in eccesso inizia anche a formare NH₃.

1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃

Anche per questo campione la presenza di CO₂ porta ad una diminuzione della capacità di accumulo durante la fase ossidante, ed ad una minore formazione di ammoniaca durante la fase riducente (Tab. 5.24):

- La quantità di NO_x accumulati è diminuita del 50% rispetto alla prova senza CO₂,
- In assenza di O₂ si può osservare un minor adsorbimento di NO_x che comunque è paragonabile a quello osservato le prove senza CO₂.
- Durante la fase riducente il campione produce acqua e, anche in questo caso, quando l'idrogeno comincia ad essere in eccesso inizia anche a formare ammoniaca.

Riassumendo da 200 a 300°C il catalizzatore 1.5Mg8.5Ba1Pt/ γ -Al₂O₃ mostra una capacità d'accumulo costante e maggiore, del campione di riferimento, e solo a temperature superiori l'attività diminuisce, come già evidenziato nel paragrafo 5.2.2.

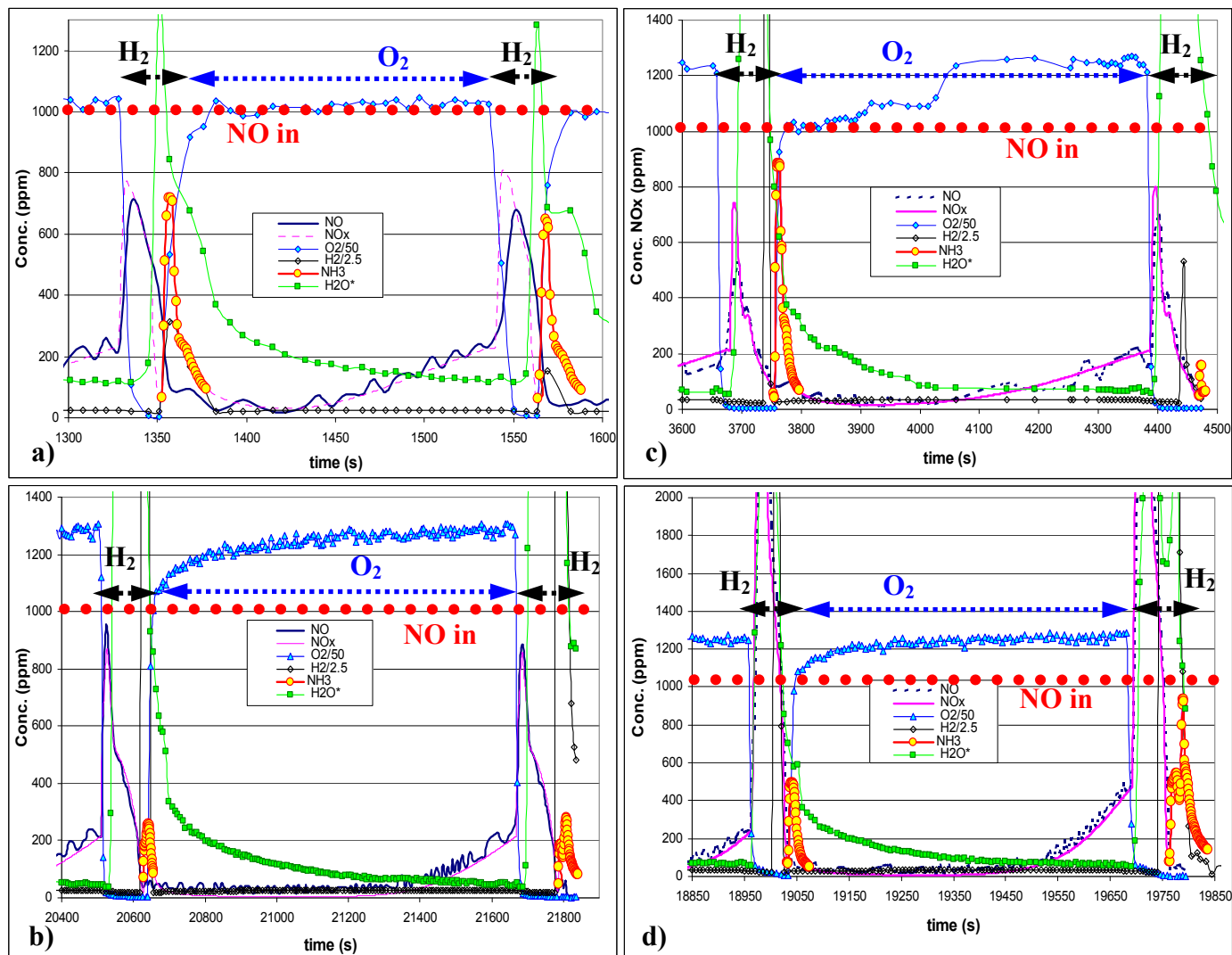


Fig. 5.22: Concentrazione di NO, NO_x, NH₃, H₂O e O₂ in uscita dal reattore per il catalizzatore 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃ (a = 200°C, b = 400°C) e 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃ (c = 200°C, d = 400°C), in presenza di CO₂.

Un altro importante effetto, che si verifica durante la riduzione (con e senza CO₂) è che l'H₂O non viene desorbita immediatamente, ma in ritardo, perché è parzialmente assorbita sulla superficie del catalizzatore, come evidenziato anche in letteratura (vedi paragrafo 3.2.4).

Nella tabella 5.24 viene riportata la quantità di NH_3 prodotta rispetto alla quantità di NO assorbito per i catalizzatori $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $17\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in tutto l'intervallo di temperatura investigato. I catalizzatori mostrano una quantità di NH_3 prodotta modesta a temperature superiori a 200°C .

	NH_3 prodotta rispetto a NO assorbito (%)				
	(% $\text{NH}_3 = \text{mmol NH}_3/\text{mmol NO}_{\text{ads}} * 100$)				
200°C	1° ciclo	2° ciclo	3° ciclo	4° ciclo	5° ciclo
$17\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	2	4	5	5	5
$1.5\text{Mg}8.5\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	5	5	3	3	1
300°C					
$17\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0	0	0
$1.5\text{Mg}8.5\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0	0	0
400°C					
$17\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	1	1	1
$1.5\text{Mg}8.5\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0	1	1	1	1

Tab. 5.24 Produzione % di NH_3 rispetto all'NO assorbito, in presenza di CO_2 , per i campioni $17\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Dai risultati ottenuti si può ipotizzare che la CO_2 occupi i siti degli elementi alcalino-terrosi lontani dal Pt, adsorbendosi al posto di NO e quindi diminuendo l'assorbimento di NO_x . La diminuzione della quantità di NO accumulato lontano dal Pt impedisce che i nitriti/nitrati o all' H_2 attivato debbano percorrere "elevate" distanze prima di reagire, aumentando le possibilità di una riduzione più breve e più selettiva.

5.2.6 EFFETTO DEL TEMPO DI RIDUZIONE IN CICLI OSSIDANTI E RIDUCENTI IN ASSENZA DI CO₂

Una volta compreso, con maggiori dettagli, i prodotti di riduzione e il meccanismo di reazione attraverso lo studio della capacità di accumulo, rigenerabilità si è verificato se, aumentando il numero dei cicli, potesse avvenire la saturazione dei siti attivi e quindi una diminuzione di attività in funzione del tempo e quale fosse l'effetto della durata della fase riducente.

La prova era costituita da una serie 60 cicli RWF per ogni temperatura investigata nell'intervallo 200-450°C. In tabella 5.25 è riportata la sequenza dei cicli ossidanti e riducenti.

	Temperatura (°C)	Cicli ossidanti e riducenti continui
Test 1	200	60
	200-250 (rampa 5°C/min.)	4
	250	60
Test 2	300	60
	300-350 (rampa 5°C/min.)	4
	350	60
Test 3	400	60
	400-450 (rampa 5°C/min.)	4
	450	60

Tag. 5.25 Schema di svolgimento delle prove catalitiche.

15 secondi di riduzione

Le prove sono state effettuate mantenendo il tempo di ossidazione costante e variando il tempo di riduzione.

L'alimentazione era costituita in un flusso continuo di NO (1008 ppm) e condizioni ossidanti [O₂ (5.0%) per 120 secondi] e riducenti [H₂ (2.5%) per 15 secondi] alternate.

Sono stati studiati i campioni impregnati utilizzando la soluzione nitroso/ammoniacale di Pt e supportati su γ Al₂O₃.

Nelle figure 5.23a e 5.24a sono riportate le conversioni % medie di NO (determinate nei 120 secondi di fase ossidante) calcolate al ciclo n° 10, 20, 30, 40, 50 e 60, per i catalizzatori 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃ e 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃ rispettivamente.

Con il maggior numero di cicli per isoterma, si osserva un effetto di saturazione, che non era stato registrato con le prove precedenti, che prevedevano un numero di 20 cicli redox, in cui la differenza di attività non era apprezzabile.

Dai valori degli NO_x ottenuti con la chemiluminescenza è stato possibile ricavare, indirettamente, la selettività % in N₂ come rapporto tra la quantità di NO_x in uscita dal reattore durante la fase riducente e la quantità di NO_x inviati durante l'intero ciclo.

17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃

Per il campione di riferimento si osserva un fenomeno di leggera saturazione (Fig. 5.23a), con una diminuzione progressiva della conversione all'aumentare del numero di cicli, che è più evidente per T > 400°C, dove la conversione diminuisce di circa il 20% dal 10° al 60° ciclo.

Fino a 350°C l'effetto della saturazione è molto modesto, anche se presente, e l'attività catalitica è simile a quella riscontrata nel paragrafo 5.2.1, con temperature di maggiore attività comprese tra 200 e 400°C. Si deve notare anche che dal 30° al 60° ciclo la diminuzione dell'attività è più modesta a dimostrazione che il catalizzatore ha raggiunto un equilibrio e quindi la reale attività catalitica.

Alla temperatura di 450°C la conversione complessiva diminuisce considerevolmente (con valori compresi tra il 65 ed il 55%) e, riportando in grafico le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti in uscita dal reattore durante il 50° ciclo (Fig. 5.23b), si possono trarre alcune importanti considerazioni.

Infatti, a differenza di quanto visto nel paragrafo 5.2.1, il campione 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃ durante i primi secondi di riduzione produce un'elevata quantità di N₂ e H₂O (non riportata), mentre a circa metà della fase riducente desorbe parte degli NO_x precedentemente accumulati; a testimonianza di una superficie catalitica satura di NO_x ancora non ridotti. Questo fenomeno è legato, come riportato da alcuni autori, all'effetto della temperatura (450°C) alla quale i nitrati accumulati iniziano a decomporsi con maggiore facilità formando NO_x [37,38].

Riportando in grafico la selettività in N₂ in funzione del numero di cicli (Fig. 5.23c), si può notare come questa sia particolarmente elevata (> 95%) fino a 400°C, mentre a

450°C il desorbimento dei nitrati, non ridotti alle temperature più basse, riduce la selettività a valori vicini al 90%.

1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃

Il catalizzatore Ba-Mg mostra (Fig. 5.24a) un andamento della conversione di NO simile a quanto già descritto per il campione di riferimento. Per questo catalizzatore già a 300°C si registra la maggiore diminuzione della conversione che dal 10° al 60° ciclo diminuisce del 30%. Dal 40° ciclo, tuttavia l'attività risulta abbastanza stabile, corrispondente al raggiungimento di un equilibrio del catalizzatore e quindi alla reale attività catalitica.

Riportando in grafico le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti in uscita dal reattore durante il 50° ciclo alla temperatura di 450°C (Fig. 5.24b), si può notare un comportamento simile a quello osservato nel paragrafo 5.2.1. A partire da 400°C il campione 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃ durante i primi secondi di riduzione forma N₂ e H₂O (non riportata), ma la quantità di NO_x desorbita è decisamente più elevata di quanto osservato in precedenza. L'elevato desorbimento è legato alla mancata riduzione di una parte degli NO_x precedentemente accumulati.

La selettività in N₂ (Fig. 5.24c) mostra valori compresi tra il 90 e il 95%, fino a 350°C, poi, aumentando la temperatura, la decomposizione dei nitrati, non ridotti alle temperature più basse, abbassa la selettività a valori vicini a 80%.

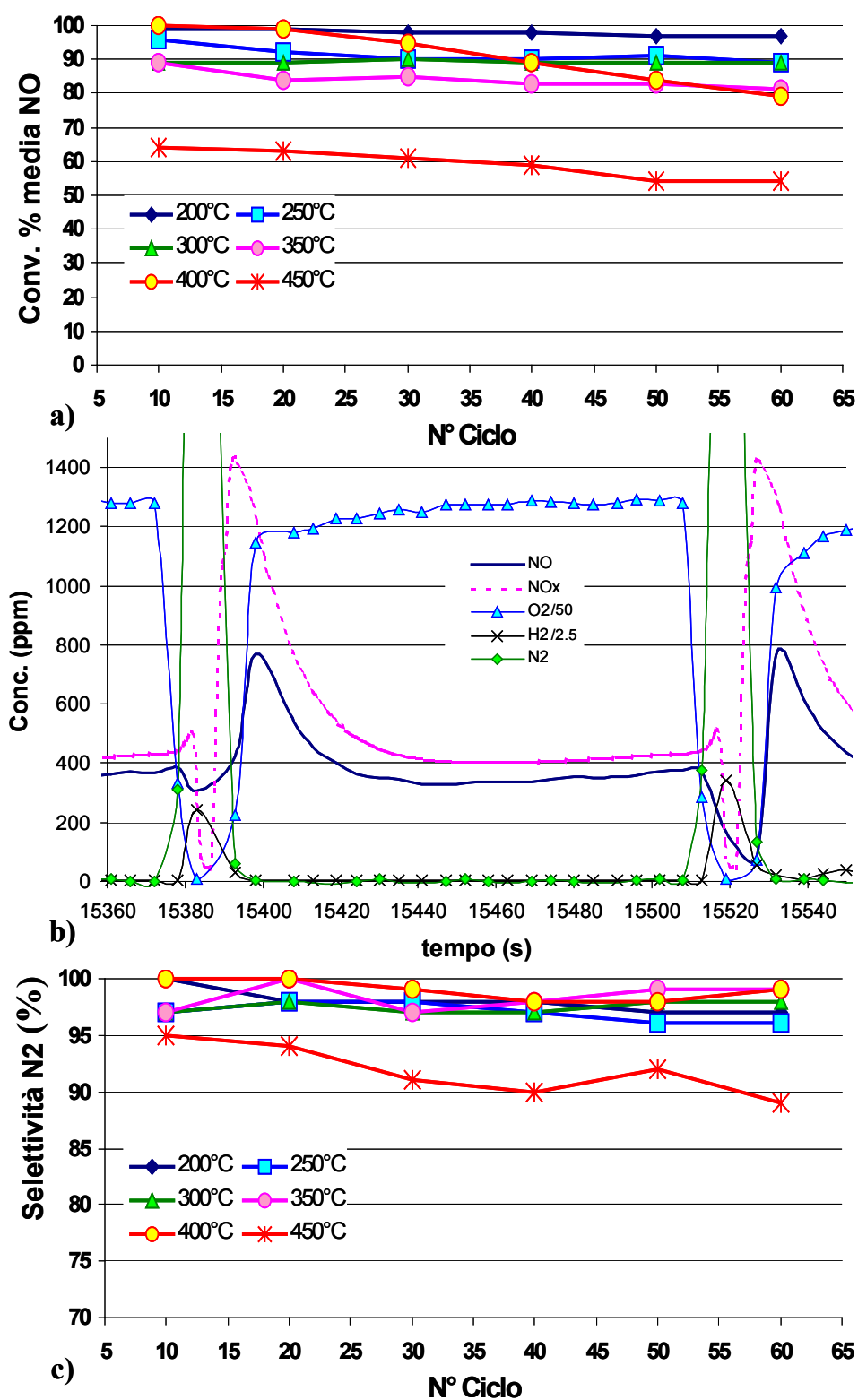


Fig. 5.23 **a)** = conversione % media di NO misurata ogni 10 cicli a differenti temperature per il catalizzatore 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃; **b)** = concentrazione di NO, NO_x, N₂, H₂ e O₂ in uscita dal reattore (al 50° ciclo con T = 450°C); **c)** = selettività % in N₂

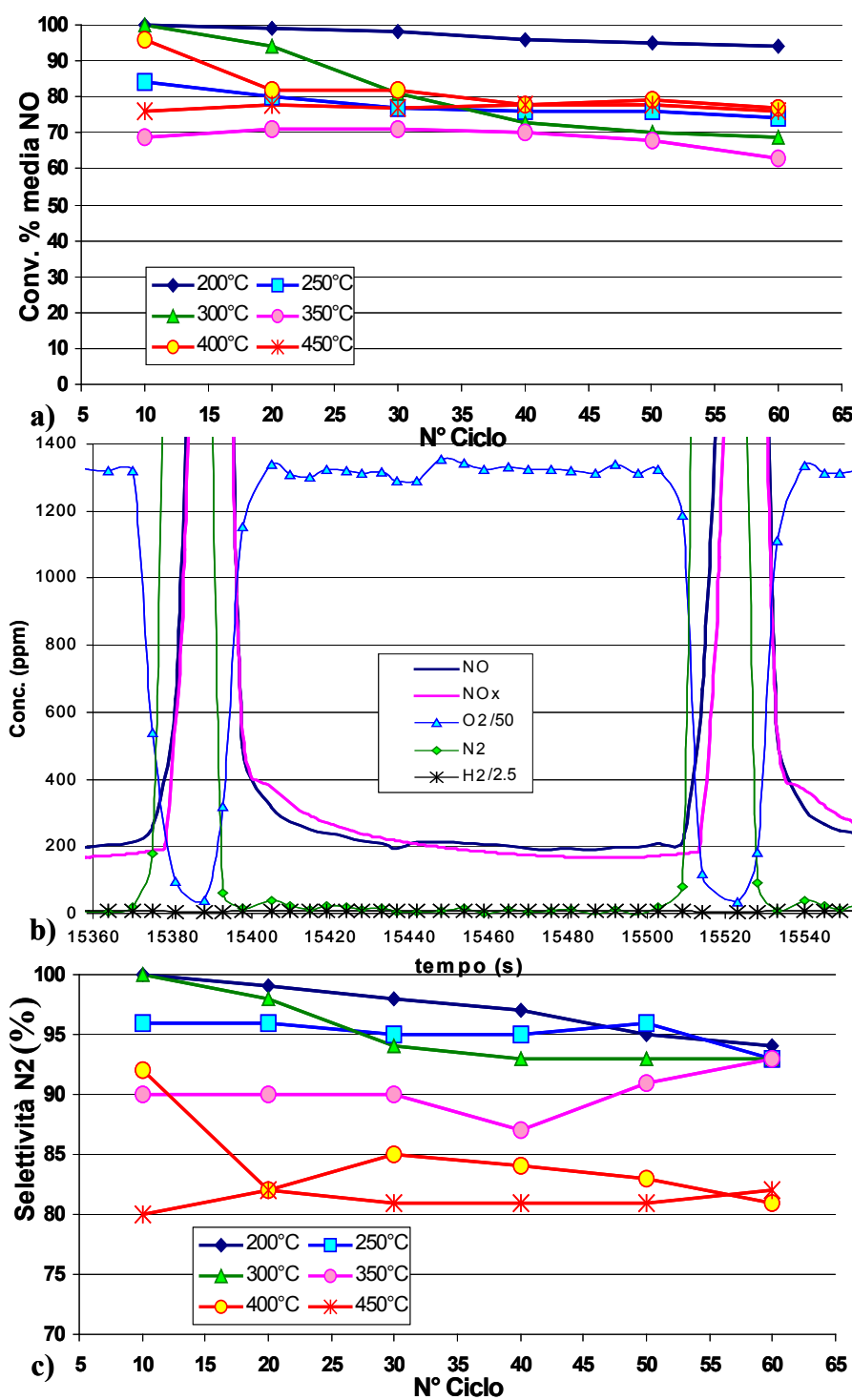


Fig. 5.24 a) = conversione % media di NO misurata ogni 10 cicli a differenti temperature per il catalizzatore $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; b) = concentrazione di NO, NO_x, N₂, H₂ e O₂ in uscita dal reattore (al 50° ciclo con $T = 450^\circ\text{C}$); c) = selettività % in N₂.

Quindi questo tipo di prova ha mostrato un effetto di saturazione dei catalizzatori, dovuto a differenti fattori:

1. accumulo dell'NO alle basse temperature, durante la fase riducente, con conseguente decremento della capacità di accumulo,
2. tempo di riduzione troppo breve, che non permette la riduzione completa dei nitrati/nitriti accumulati,
3. accumulo degli NO_x su siti attivi lontani dal metallo nobile, che non sono in grado di ridurli,

L'effetto di saturazione era stato proposto anche da Tullies e dai suoi collaboratori [39,40] che hanno preso in considerazione le dimensioni del Ba(NO₃)₂ (maggiori del BaCO₃ e BaO) per spiegare la graduale diminuzione di attività. Infatti, la mancata riduzione di una parte dei nitrati poteva portare ad un'occlusione dei pori con conseguente diminuzione della capacità assorbente.

18 secondi di riduzione

Per studiare l'effetto del tempo di riduzione, a fronte di 120 secondi di accumulo, la fase riducente è stata aumentata a 18 secondi, corrispondenti ad una quantità alimentata di H₂ stechiometrica rispetto ad un assorbimento del 100% di NO sotto forma di NO₃ durante l'intera durata di un ciclo redox (138 secondi).

Nella tabella 5.26 sono riportate le conversioni % medie di NO (determinate nei 120 secondi di fase ossidante) e le selettività in N₂ calcolate al ciclo n° 10, 20, 30, 40, 50 e 60, per i catalizzatori 17Ba-1Pt/γAl₂O₃ e 1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl₂O₃ rispettivamente.

Aumentando la durata della fase riducente riscontriamo un'attività estremamente elevata, senza alcun effetto di saturazione dal 10° al 60° ciclo.

17Ba-1Pt/γAl₂O₃

Il catalizzatore 17Ba-1Pt/γAl₂O₃ ha un'attività estremamente elevata (Tab. 5.26), con valori della conversione media di NO che superano il 96%.

Se osserviamo la selettività in N₂ (Tab. 5.26), si può osservare come questa sia particolarmente elevata (> 95%) fin dalle basse temperature, a dimostrazione che è stata individuata la quantità di riducente utile a ridurre tutti i nitrati assorbiti.

Riportando in grafico le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti, in uscita dal reattore, durante il 50° ciclo alla temperatura di 200°C (Fig. 5.25a), si può osservare che il 5 % di NO non viene selettivamente trasformato in N₂, ma in NH₃.

La formazione di ammoniaca è già stata osservata nelle prove di accumulo e potrebbe essere dovuta al fatto che a bassa temperatura il catalizzatore non assorbe completamente l'NO inviato (conversione del 96%) e quindi al termine della riduzione abbiamo un catalizzatore con una superficie più ricca in specie H piuttosto che specie N e la formazione di NH₃ è favorita.

Aumentando la temperatura ($T > 250^{\circ}\text{C}$), la conversione è in pratica totale e quindi la quantità di riducente è ottimale per una riduzione completa e selettiva.

Un altro importante risultato ottenuto con la completa riduzione dei nitrati/nitriti accumulati è che, anche raggiungendo i 450°C, non si osserva alcun desorbimento di NO_x, perché questi non si trovano più nella superficie o nel bulk del catalizzatore.

1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃

Anche il catalizzatore 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃, ha un'attività estremamente elevata (Tab. 5.26), con valori della conversione media di NO che superano il 95%.

Al contrario del campione di riferimento e come evidenziato nelle prove precedenti, questo catalizzatore mostra una maggiore attività per $T < 350^{\circ}\text{C}$, con una conversione di NO ed una selettività in N₂ del 100%.

Aumentando la temperatura osserviamo una diminuzione dell'attività (Tab. 5.26), con valori che scendono fino al 95% per la conversione, mentre la selettività in N₂ diminuisce fino al 90% perché il catalizzatore rilascia parte degli NO_x accumulati. Infine, per questo campione, in nessun caso, è stata riscontrata la formazione di NH₃.

Riportando in grafico le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti in uscita dal reattore durante il 50° ciclo alla temperatura di 450°C (Fig. 5.25b), si può notare il desorbimento di NO_x, che come detto in precedenza, diminuisce i valori della selettività in N₂. La quantità misurata è, in ogni caso, nettamente inferiore a quanto osservato con le prove precedenti. Infatti a partire da 400°C con l'alimentazione di H₂ si osserva formazione di N₂, H₂O (non riportata) e il desorbimento di una certa quantità di NO_x. In questo caso il desorbimento è più legato alla minore capacità di accumulo, ad alta temperatura, del sistema Ba-Mg piuttosto che alla decomposizione di nitriti/nitrati non ridotti in precedenza.

	Conversione % NO					
Temperatura	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
Catalizzatore						
17Ba-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃	96	98	100	100	100	100
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃	100	100	100	96	96	95
	Selettività % N ₂					
Temperatura	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
Catalizzatore						
17Ba-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃	95	98	100	100	100	100
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ -Al ₂ O ₃	100	100	100	98	95	91

Tab. 5.26 Attività dei catalizzatori 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃ e 1,5Mg8,5Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃ a differenti temperature.

Dai risultati fin qui ottenuti è possibile concludere che:

1. Con l'aumento della durata della fase riducente non si osserva più alcun fenomeno di saturazione,
2. la riduzione dei nitrati/nitriti accumulati è completa,
3. l'aumento della durata della riduzione permette che anche gli NO_x accumulati su siti attivi lontani dal metallo nobile abbiano il tempo di raggiungere il Pt e ridursi, o di essere raggiunti dall'H₂ attivato,
4. Il catalizzatore di riferimento forma NH₃ a bassa temperatura, probabilmente la basicità del metallo alcalino terroso riduce l'attività del metallo nobile,
5. Il campione contenente Ba e Mg mostra limiti a temperature superiori ai 350°C,

Queste prove hanno mostrato l'effetto della durata della fase riducente (utilizzando H₂ al 2,5%) sia sull'attività catalitica sia sulla selettività.

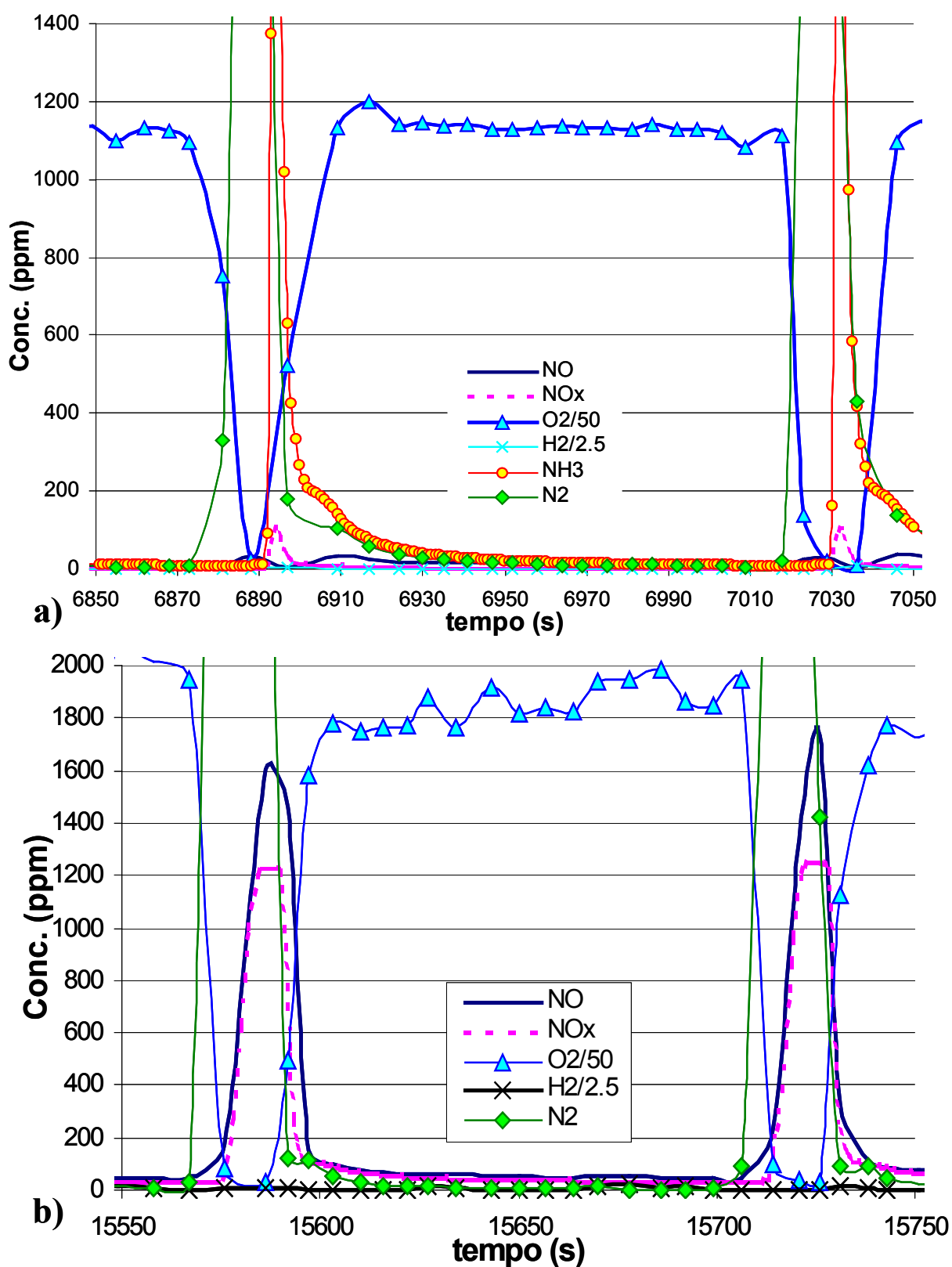


Fig. 5.25 Concentrazione di NO, NO_x, N₂, NH₃, H₂ e O₂ in uscita dal reattore al 50° ciclo per: **a)** 17Ba-1Pt/ γ Al₂O₃ ($T = 200^\circ\text{C}$); **b)** 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ Al₂O₃ ($T = 450^\circ\text{C}$).

25 secondi di riduzione

Per analizzare l'effetto di un eccesso di H_2 , mantenendo costanti i 120 secondi di accumulo, si è prolungata la fase di riduzione fino a 25 secondi, corrispondenti ad un largo eccesso di H_2 rispetto allo stechiometrico.

La conversione media di NO per i catalizzatori 17Ba-1Pt/ γ - Al_2O_3 e 1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ - Al_2O_3 risulta molto elevata e con valori stabili rispettivamente del 98% e del 96%, in tutto l'intervallo di temperature investigate (Tab. 5.27).

Visto l'aumento della durata della fase riducente, anche in questo caso, non si verifica alcun effetto di saturazione, ma, l'eccesso di H_2 provoca la formazione di NH_3 a tutte le temperature investigate.

	Conversione % NO					
Temperatura	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
Catalizzatore						
17Ba-1Pt/ γ - Al_2O_3	98	98	98	98	98	98
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ - Al_2O_3	96	96	97	96	96	96
	Selettività % N_2					
Temperatura	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
Catalizzatore						
17Ba-1Pt/ γ - Al_2O_3	96	97	98	98	98	98
1.5Mg8.5Ba-1Pt/ γ - Al_2O_3	94	94	95	95	96	94

Tab. 5.27 Attività dei catalizzatori 17Ba-1Pt/ γ - Al_2O_3 e 1,5Mg8,5Ba-1Pt/ γ - Al_2O_3 a differenti temperature.

17Ba-1Pt/ γ - Al_2O_3

Il catalizzatore 17Ba-1Pt/ γ - Al_2O_3 ha un'attività estremamente elevata e costante, riportata in tabella 5.27, mentre la selettività aumenta con l'aumentare della temperatura. Per $T < 300^\circ C$ la selettività in N_2 è comunque elevata (96-97%), con formazione di NH_3 , al termine della fase riducente, nel momento in cui la concentrazione di H_2 è elevata.

In figura 2.26a vengono riportate in grafico le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti in uscita dal reattore durante il 50° ciclo alla temperatura di $200^\circ C$ e si può osservare come in tutto il ciclo l'assorbimento di NO sia pressoché completo, mentre al

termine della fase di riduzione, nel momento in cui l' H_2 aumenta di concentrazione il catalizzatore produce NH_3 .

Oltre alla produzione di ammoniaca tra 200 e 350°C si può osservare una seconda formazione di N_2 , a testimonianza che non tutto l' NO inviato, o eventualmente presente nel catalizzatore, venga trasformato in ammoniaca.

1.5Mg8.5Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Il catalizzatore contenente Ba-Mg mostra una capacità d'accumulo analoga al riferimento (Tab. 5.27), ma con una selettività leggermente inferiore (95%). Anche per questo campione si riscontra, per tutte le temperature investigate, la formazione di NH_3 , ma in quantità superiore a quanto ottenuto dal campione di riferimento.

Riportando in grafico le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti in uscita dal reattore, durante il 50° ciclo a 450°C (Fig. 5.26b) si può notare un importante cambiamento rispetto a quanto osservato nella prova con tempo di riduzione di 18 secondi.

Nella fase riducente, il campione non desorbe più NO_x , ma anzi, si comporta come il catalizzatore di riferimento accumulando anche durante la riduzione, a dimostrazione di una superficie completamente libera in grado di assorbire.

Si può concludere, per questo campione, che in precedenza non è stato individuato un tempo della fase di riduzione adatto. Questo sarà compreso tra i 18 secondi, probabilmente insufficienti per un assorbimento di NO stabile nel tempo, e 25 secondi, che invece risultano essere eccessivi.

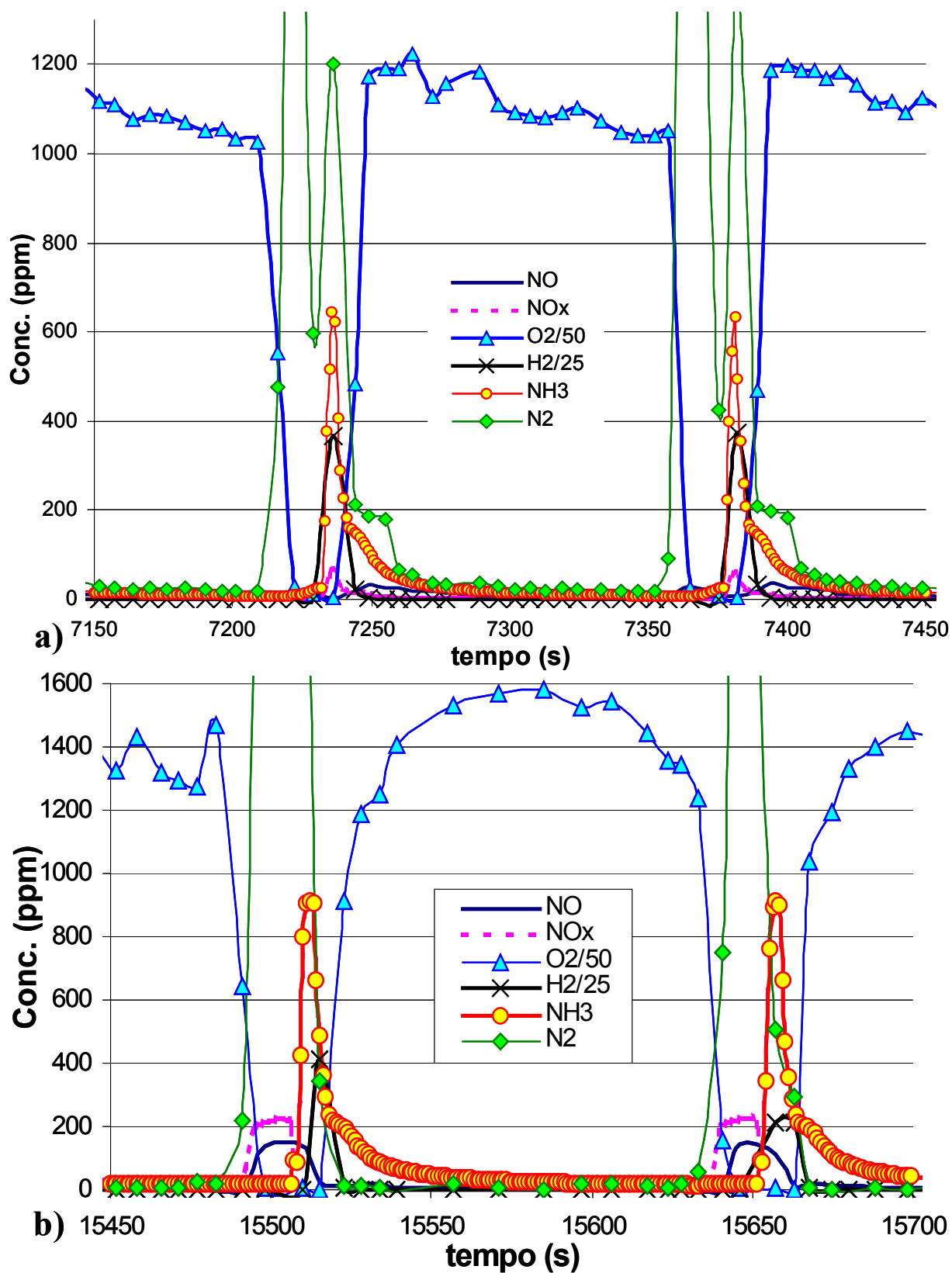


Fig. 5.26 Concentrazione di NO, NO_x, N₂, NH₃, H₂ e O₂ in uscita dal reattore al 50° ciclo per: **a)** 17Ba-1Pt/γAl₂O₃ (T = 200°C); **b)** 1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl₂O₃ (T = 450°C).

5.2.7 EFFETTO DEL TEMPO DI RIDUZIONE IN CICLI OSSIDANTI E RIDUCENTI IN PRESENZA DI CO₂

Dopo aver studiato l'effetto del tempo di riduzione in assenza di CO₂ e valutato come la saturazione dei siti attivi dipenda dalla durata della fase riducente, si è analizzato come la presenza di CO₂ modificasse il comportamento fin qui visto.

La prova era costituita da una serie di 60 cicli RWF per ogni temperatura investigata nell'intervallo 200-450°C con una alimentazione costante di NO (1004 ppm) e CO₂ (13%) in continuo e pulsii ossidanti di 120 secondi (O₂ 5%) e pulsii riducenti di 18 secondi (H₂ 2.5%).

Nelle figure 5.27a e 5.28a è riportata la conversione media di NO (determinate nei 120 secondi di fase ossidante) calcolate al ciclo n° 10, 20, 30, 40, 50 e 60, per i catalizzatori 17Ba-1Pt/γAl₂O₃ e 1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl₂O₃ rispettivamente.

Per entrambi i campioni nonostante che la quantità di H₂, nelle prove precedenti, fosse sufficiente, a ridurre completamente l'NO accumulato durante l'intero ciclo (138 secondi), è evidente un effetto di saturazione che può essere attribuito alla presenza di CO₂.

Dai valori degli NO_x ottenuti con la chemiluminescenza è stato possibile ricavare, indirettamente, la selettività % in N₂ come rapporto tra la quantità di NO_x in uscita dal reattore durante la fase riducente e la quantità di NO_x inviati durante l'intero ciclo.

17Ba-1Pt/γAl₂O₃

La presenza della CO₂, come già visto nei precedenti paragrafi (5.2.2 e 5.2.5), porta ad una diminuzione della capacità assorbente, e amplifica l'effetto di saturazione, portando ad una diminuzione progressiva della conversione, che dal 10° al 60° ciclo diminuisce del 20% (Fig. 5.27a).

E' da sottolineare il fatto che dal 40° ciclo al 60° ciclo la diminuzione dell'attività è modesta, a dimostrazione che il catalizzatore ha raggiunto un equilibrio e quindi la reale attività catalitica.

Prendendo, ancora una volta, ad esempio il 50° ciclo alla temperatura di 450°C e riportando in grafico le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti in uscita dal reattore in funzione del tempo (Fig. 5.27b), si possono trarre alcune considerazioni sull'effetto della presenza di CO₂.

Nonostante un assorbimento minore di NO, durante la riduzione il catalizzatore produce solo H₂O e non si verifica alcuna formazione di NH₃, nonostante la quantità di H₂ sia superiore alla quantità di nitrati accumulati.

Come già osservato nel paragrafo 5.2.5 la CO₂ impedisce al catalizzatore di assorbire NO, soprattutto in assenza di O₂, e diminuisce la quantità di NH₃ formata anche in presenza di un eccesso di riducente. Il mancato assorbimento di NO, durante la riduzione, diminuisce la selettività in N₂ (Fig. 5.27c) all'aumentare della temperatura fino a 400°C, mentre a 450°C probabilmente interviene anche un maggior desorbimento maggiore dei nitrati, con abbassamento della selettività a valori prossimi a 90%.

1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl₂O₃

Il catalizzatore Ba-Mg mostra (Fig. 5.28a) un andamento della conversione di NO simile a quanto già descritto per il campione di riferimento, anche se con una minore diminuzione della conversione che, dal 10° al 60° ciclo, si riduce al massimo del 15%.

Come già riportato nel paragrafo 5.2.5 la presenza di CO₂ sembra influenzare meno l'attività di questo catalizzatore, che raggiunge un'attività abbastanza stabile già a partire dal 30° ciclo.

Anche per il campione 1.5Mg8.5Ba-1Pt/γAl₂O₃ nonostante la quantità di H₂ sia superiore alla quantità di nitrati accumulati non si verifica alcuna produzione di NH₃, ma solamente un minore assorbimento di NO. A 400°C (Fig. 5.28b) la quantità di NO_x desorbita è decisamente più elevata di quanto osservato per la prova in assenza di CO₂.

Fino a 350°C la selettività in N₂ (Fig. 5.28c) mostra valori compresi tra 90 e il 98%, poi, a temperature superiori, la selettività diminuisce e raggiunge valori vicini a 80%.

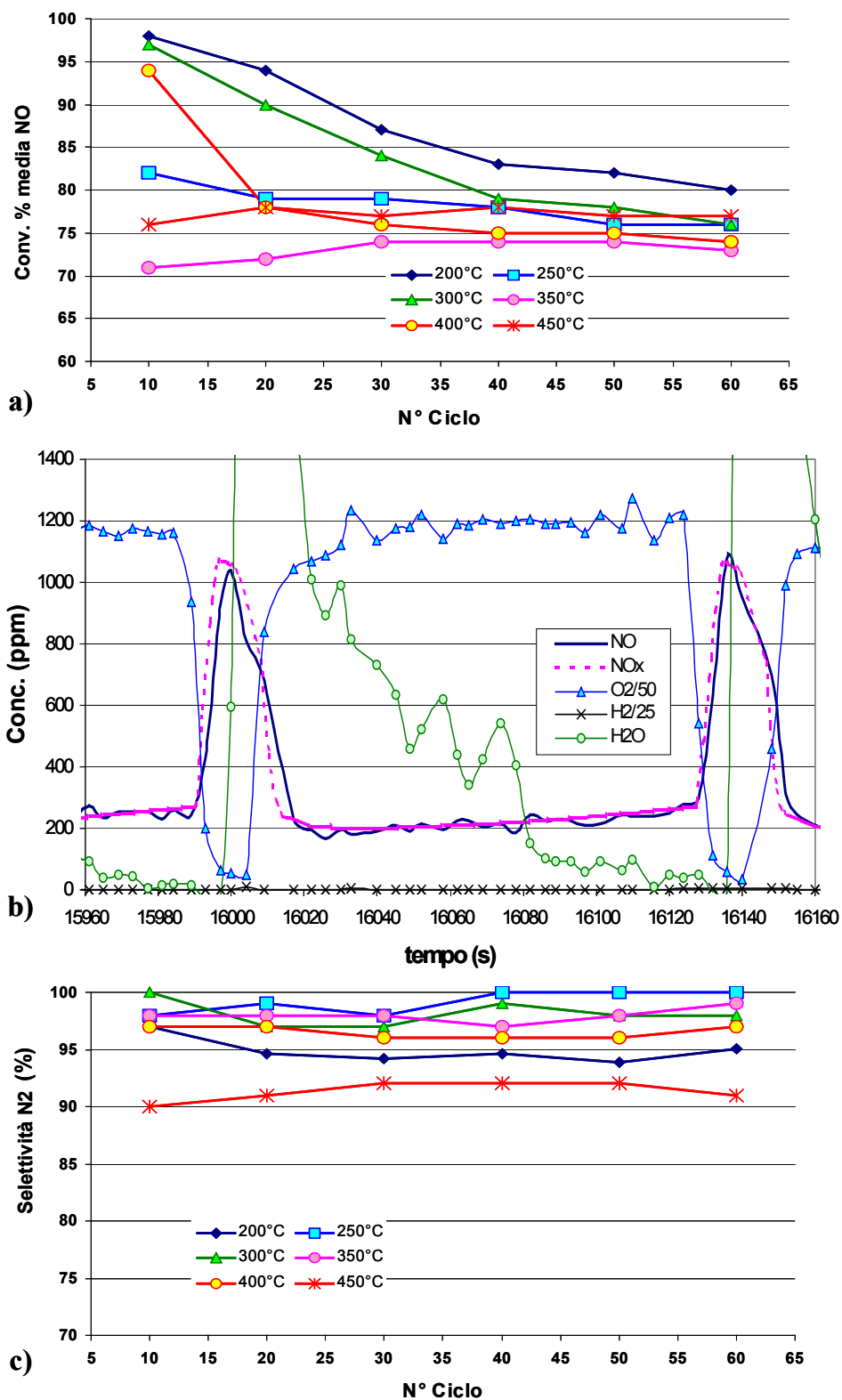


Fig. 5.27 **a)** = conversione % media di NO misurata ogni 10 cicli a differenti temperature per il catalizzatore 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃; **b)** = concentrazione di NO, NO_x, N₂, H₂ e O₂ in uscita dal reattore (al 50° ciclo con T = 450°C); **c)** = selettività % in N₂.

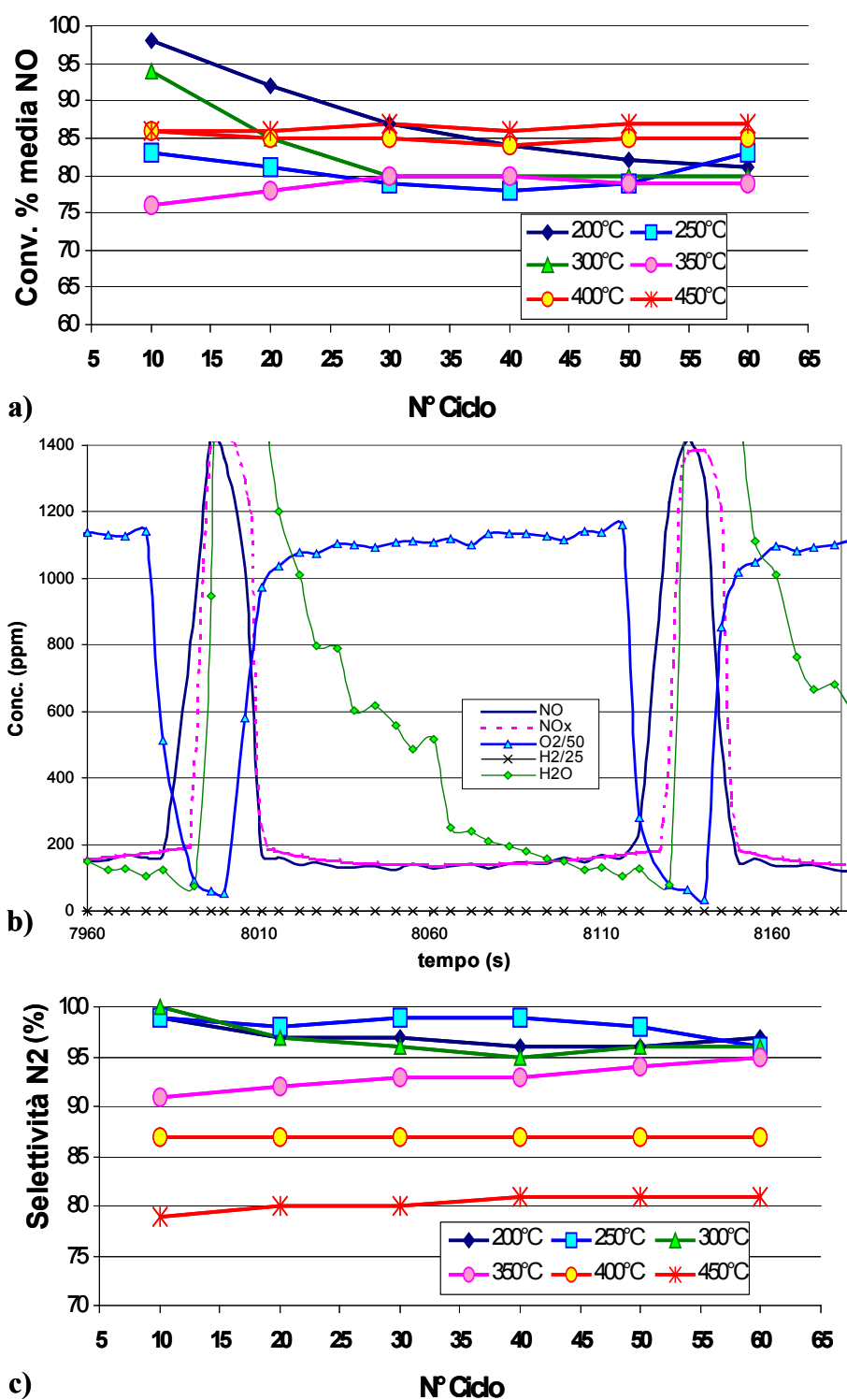


Fig. 5.28 **a)** = conversione % media di NO misurata ogni 10 cicli a differenti temperature per il catalizzatore $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba-1Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; **b)** = concentrazione di NO, NO_x , N_2 , H_2 e O_2 in uscita dal reattore (al 50° ciclo con $T = 400^\circ\text{C}$); **c)** = selettività % in N_2 .

Questa prova sembra mostrare l'importanza anche della presenza di una fase amorfa di Ba nel catalizzatore Ba-Mg; Piacentini et al. [19,20] avevano indicato come per piccole quantità di Ba (inferiori al 9%) si venga a formare uno strato amorfo di BaO, con una modesta capacità di accumulo. Aumentando la quantità di Ba (tra il 9 ed il 17%) si ottiene una nuova fase di BaCO₃ amorfo (che decompone a bassa temperatura), che sembra avere le migliori caratteristiche per la catalisi NSR con alimentazioni prive di CO₂. Il miglior comportamento ottenuto con il catalizzatore contenente Ba-Mg, sembra indicare che una maggiore presenza di fase amorfa, probabilmente, meno sensibile alla CO₂ permetta di incrementare la capacità di accumulo in presenza di CO₂.

5.2.8 ATTIVITÀ CATALITICA IN PRESENZA DI CO₂ E H₂O

Dopo aver studiato il meccanismo di reazione in presenza ed in assenza di CO₂ si è analizzato anche il ruolo dell'H₂O. Lo studio si è focalizzato solo sul catalizzatore di riferimento (17Ba1Pt/ γ -Al₂O₃).

La prova è consistita in una serie di 60 cicli RWF (Tab. 5.28) per ogni temperatura investigata nell'intervallo 200-450°C con una alimentazione di NO (1004 ppm), CO₂ (13%) e H₂O (3%) in continuo e pulsanti ossidanti di 120 secondi (O₂ 5%) e pulsanti riducenti di 18 secondi (H₂ 2.5%) alternati.

	Temperatura (°C)	Cicli ossidanti e riducenti continui
Test 1	200	60
	200-250 (rampa 5°C/min.)	4
	250	60
Test 2	300	60
	300-350 (rampa 5°C/min.)	4
	350	60
Test 3	400	60
	400-450 (rampa 5°C/min.)	4
	450	60

Tag. 5.28 Schema di svolgimento delle prove catalitiche.

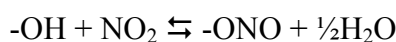
Dai valori degli NO_x ottenuti con la chemiluminescenza è stato possibile ricavare, indirettamente, la selettività % in N_2 come rapporto tra la quantità di NO_x in uscita dal reattore durante la fase riducente e la quantità di NO_x inviati durante l'intero ciclo.

Nella figura 5.29a è riportata la conversione % media di NO (determinata nei 120 secondi di fase ossidante) calcolata al ciclo n° 10, 20, 30, 40, 50 e 60, per il catalizzatore 17Ba-1Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. In presenza di H_2O si osserva una rapida diminuzione della conversione, che però raggiunge un equilibrio già al 20° ciclo. L'influenza sulla capacità assorbente è più evidente a bassa (200°C) che ad alta temperatura (450°C), infatti, come sottolineato da alcuni autori [41-44], la simultanea presenza di H_2O e CO_2 limita l'accumulo di NO_x .

All'equilibrio già descritto in precedenza ($\text{CO}_{2,\text{gas}} + *\text{NO}_{x,\text{stored}} \rightleftharpoons *\text{CO}_{2,\text{stored}} + \text{NO}_{x,\text{gas}}$; con * = sito attivo) se ne aggiungono altri due: $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$; e $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{OH})_2$; in cui la specie $\text{Ba}(\text{OH})_2$ risulta essere più termodinamicamente favorita rispetto al $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [41-45], ma non rispetto al BaCO_3 e quindi porta ad una diminuzione dell'attività.

Sulla superficie del catalizzatore sono quindi presenti differenti specie (BaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e BaCO_3), con differenti reattività nei confronti degli NO_x , questi infatti si accumulano preferenzialmente su BaO , poi sul $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e successivamente su BaCO_3 [41,42,46]. A diminuire l'assorbimento c'è anche l'inibizione dell'acqua nella reazione di ossidazione di NO sul Pt [47].

Gli effetti negativi riportati vengono parzialmente annullati tramite la formazione di specie OH sulla $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, che, a bassa temperatura, permettono agli NO_x di accumularsi secondo la seguente reazione:



Prendendo, come esempio il 50° ciclo alla temperatura di 450°C e riportando in grafico le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti in uscita dal reattore in funzione del tempo (Fig. 5.29b), si può notare che la capacità assorbente è comunque elevata. Durante la fase riducente, a differenza della prova in presenza di CO_2 , si riscontra una maggiore selettività in N_2 (non inferiore al 95% (Fig. 5.28c)) anche se è presente un mancato assorbimento di NO.

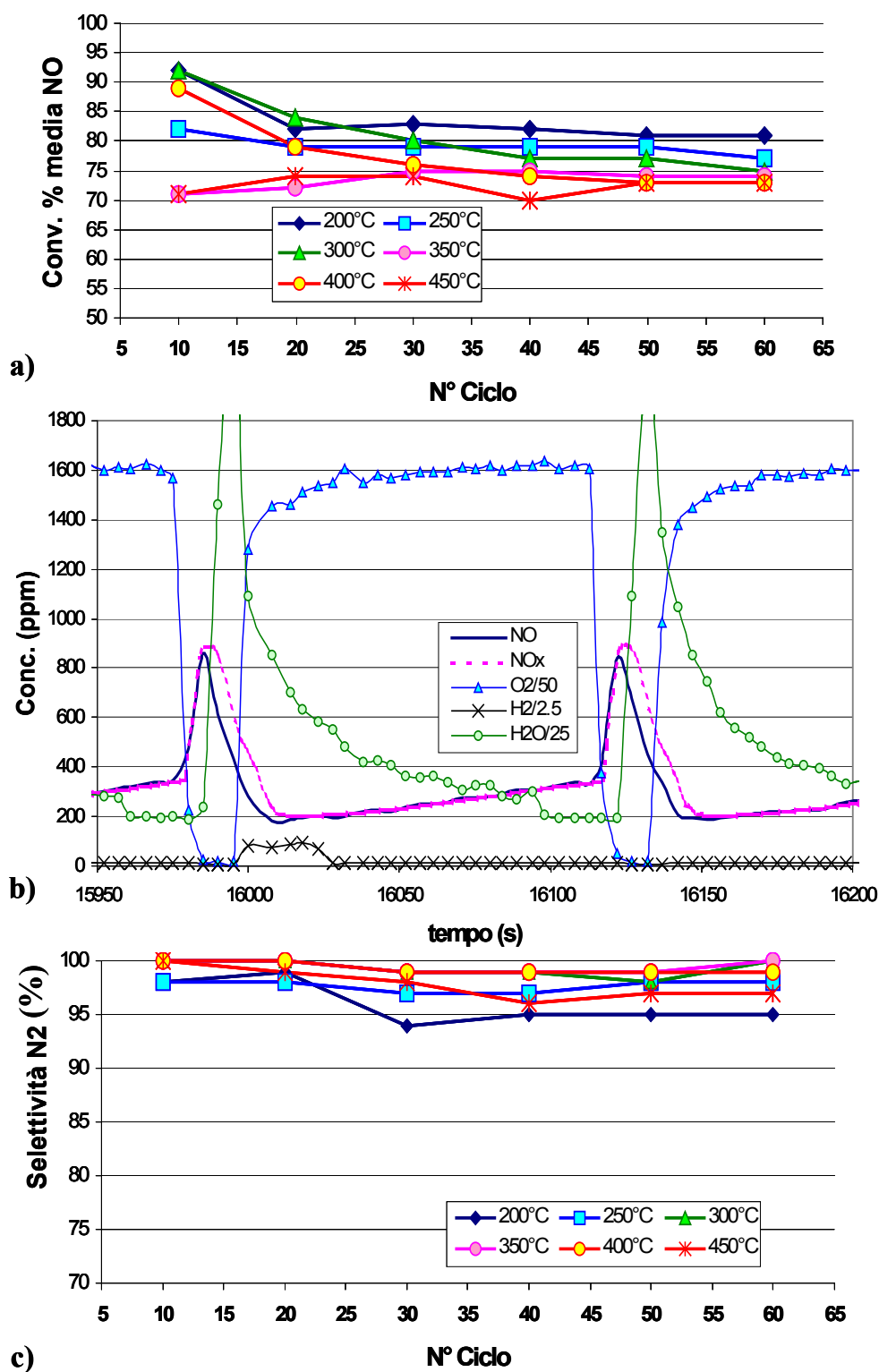


Fig. 5.29 a) = conversione media di NO misurata ogni 10 cicli a differenti temperature per il catalizzatore 17Ba-1Pt/ γ -Al₂O₃; b) = concentrazione di NO, NO_x, H₂, H₂O e O₂ in uscita dal reattore (al 50° ciclo con T = 400°C); c) = selettività % in N₂.

5.3 IPOTESI DI MECCANISMO

Dall'analisi dei risultati ottenuti con le prove catalitiche in cui stata variata la composizione (con e senza CO_2), veniva variata la durata della fasi (riducente ossidante), il numero dei cicli, nonché la concentrazione dell' H_2 è possibile ipotizzare un meccanismo di reazione.

Accumulo

Come già riportato nel paragrafo 3.2 la reazione di ossidazione è nota (Fig. 5.30a) e i meccanismi sono due:

- 1) via nitrato, dove NO viene ossidato ad NO_2 sul Pt e poi NO_2 per disproporzionamento sul Ba forma nitrati;
- 2) via nitrito dove NO viene ossidato direttamente sul Pt e assorbito come nitrito dal Ba, che successivamente ossida a nitrati.

Al proseguire della reazione i nitrati/nitriti migrano sulla superficie e all'interno del bulk (Fig. 5.30b).

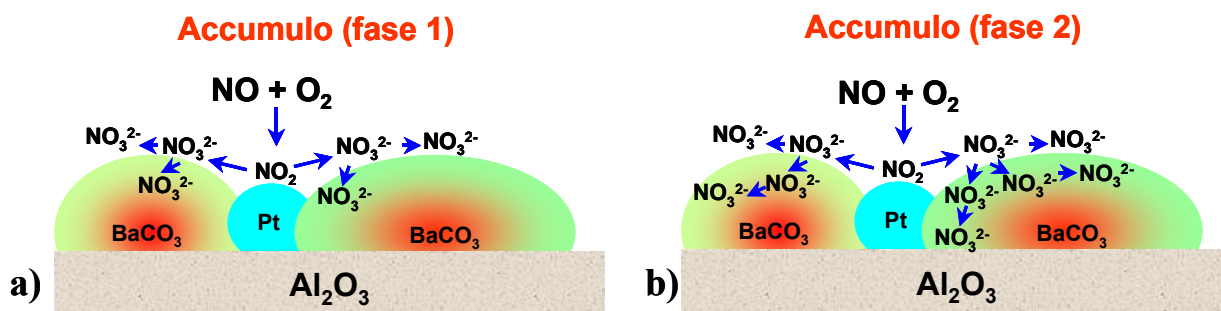
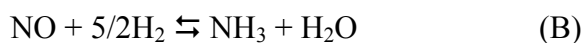
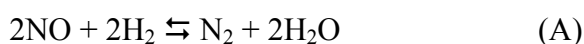


Fig. 5.30 Schema del meccanismo di accumulo: a) fase iniziale, b) fase di migrazione.

Riduzione

Gran parte degli studi hanno dimostrato che l' H_2 risulta l'agente riducente più efficace, anche perché permette la formazione di prodotti più "semplici" come N_2 , H_2O e NH_3 .

Le reazioni ipotizzate durante la fase riducente sono state le seguenti:



La reazione (A) richiede *due* molecole di NO, mentre la reazione (B) solamente *una* e una quantità più elevata di H₂.

Dai risultati ottenuti, con una concentrazione di H₂ pari al 2.5%, si può supporre che durante la fase riducente la reazione permetta la formazione di N₂ ed H₂O (Fig. 5.31a).

All'inizio della riduzione una parte della superficie torna ad essere disponibile ed è quindi possibile per il catalizzatore possa assorbire NO anche assenza di O₂.

Nel caso in cui la durata sia troppo breve (i primi 15 secondi) al termine della fase riducente rimangono sulla superficie e sul bulk del catalizzatore dei nitriti/nitrati (Fig. 5.31b), che nel lungo periodo portano ad una saturazione del catalizzatore.

Al termine di una prolungata riduzione (18 secondi) la superficie ed il bulk del catalizzatore sono liberi dai nitriti/nitrati (Fig. 5.31c), infatti aumentando la durata della riduzione è possibile che anche gli NO_x accumulati su siti attivi lontani dal metallo nobile abbiano il tempo di raggiungere il Pt per la conseguente riduzione.

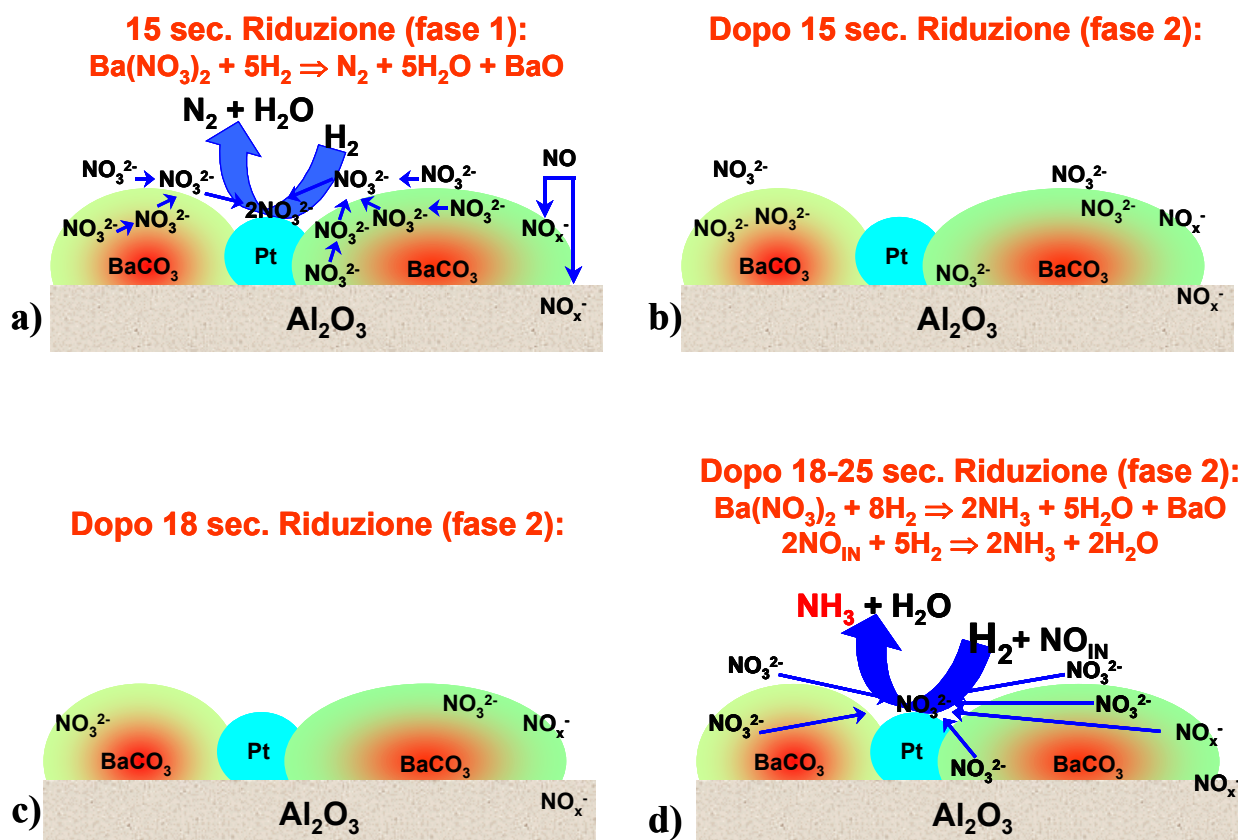


Fig. 5.31 Schema del meccanismo di riduzione: **a)** fase iniziale, **b)** al termine di 15 secondi, **c)** al termine di 18 secondi, **d)** al termine di 25 secondi.

La mobilità dei reagenti è, infatti, un elemento molto importante per spiegare il meccanismo della riduzione. I probabili meccanismi di riduzione sono due: nel primo si propone un'attivazione dell' H_2 sul Pt, con successiva migrazione dello stesso sui nitriti che vengono quindi ridotti ad N_2 e H_2O . Nel secondo invece è la diffusione dei nitriti/nitrati a svolgere un ruolo determinante permettendo di giungere sul metallo nobile dove trovano H_2 attivato e conseguente riduzione ad N_2 e H_2O .

Per questa ragione un'elevata vicinanza tra i siti di accumulo e quelli redox risulta essere più che mai determinante per il tipo di prodotti che si possono ottenere.

L'aumento della durata della riduzione (25 secondi), porta ad una diminuzione della selettività in N_2 , che può essere legata sia alla mobilità dei reagenti, sia alla presenza di un eccesso di H_2 .

In figura 5.31d è rappresentata la superficie di un catalizzatore con:

- una minima parte di nitrati/nitriti ancora presenti sulla superficie,
- un'elevata presenza di NO, nell'alimentazione,
- un'elevata presenza di H_2 , che porta alla formazione di una superficie riducente (elevato rapporto H/N),

in questa situazione la reazione (B), che richiede una quantità elevata di H_2 , è la reazione più probabile e la produzione di NH_3 è favorita ed ampiamente verificata a tutte le temperature.

Diminuendo la concentrazione di H_2 utilizzata, da 3 a 1% (con diminuzioni di 0.5%), è stato osservato che la quantità massima di NH_3 prodotta diminuisce sensibilmente in accordo con il fatto che a basse concentrazioni di riducente il rapporto H/N aumenta più lentamente, permettendo ai nitriti/nitrati di raggiungere il Pt prima che il metallo nobile sia troppo riducente e la formazione di ammoniaca sia più probabile.

E' da rilevare che aumentando la temperatura la migrazione viene accelerata permettendo ai nitrati di raggiungere il Pt e di ridursi prima che la superficie sia eccessivamente riducente (vedi paragrafo 3.2.5).

Si può quindi concludere che diminuendo la concentrazione del riducente, o aumentando la temperatura, si concede maggior tempo, o maggiore energia, alle specie adsorbite sulla superficie e nel bulk di migrare e di raggiungere il Pt prima che l'ambiente diventi troppo riducente e quindi meno selettivo.

6 CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi si è cercato di ottimizzare e migliorare la comprensione del meccanismo di reazione dei catalizzatori di “storage-reduction” per l’abbattimento degli NO_x nelle emissioni di autoveicoli in presenza di un eccesso di ossigeno.

In particolare lo studio è stato focalizzato dapprima sulle proprietà del Pt, fase attiva nei processi di storage-reduction, in funzione del tipo di precursore e sulle proprietà e composizione della fase di accumulo (Ba, Mg ed una loro miscela equimolare) e del supporto ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$).

I principali risultati conseguiti possono essere così riassunti:

A. Caratteristiche Fisiche. Dall’analisi XRD si osserva che l’impregnazione con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ o con la sospensione nanoparticellare in DEG, non modifica le proprietà chimico-fisiche del supporto, con l’eccezione del campione con sospensione nanoparticellare impregnata su ossido misto per il quale si è osservata sia la segregazione del Pt, sia la presenza di composti carboniosi sulla superficie. Viceversa l’impregnazione con Ba porta ad una significativa diminuzione dell’area superficiale e della porosità.

B. Caratteristiche Chimiche. L’analisi di dispersione metallica, tramite il chemiassorbimento di H_2 , mostra per i catalizzatori impregnati con Pt nanoparticellare, una bassa dispersione metallica e di conseguenza elevate dimensioni delle particelle di Pt. I campioni impregnati con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ presentano una migliore dispersione. Infine dalle analisi TPR-O si è osservato che:

- 1) Maggiore è la dispersione del metallo nobile maggiore è la sua interazione con il supporto,
- 2) L’aumento della temperatura di riduzione del PtO_x è proporzionale alla quantità dei metalli alcalino terrosi,

C. Precursore Metallo Nobile. Nelle prove di attività catalitica, con cicli ossidanti e riducenti continui in presenza ed in assenza di CO_2 , i catalizzatori con Pt nanoparticellare mostrano una minore attività catalitica, specie in presenza di un competitore come la CO_2 . Al contrario i catalizzatori ottenuti per impregnazione con la soluzione acquosa di $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ presentano un’ottima

attività catalitica, stabile nel tempo, e sono meno influenzabili dalla presenza di CO_2 .

D. Resistenza all'avvelenamento da SO_2 . Il catalizzatore di riferimento, $17\text{Ba}1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, mostra un effetto di avvelenamento con formazione di solfati più stabili che sul sistema Ba-Mg; difatti il campione non recupera i valori iniziali di attività se non dopo molti cicli di rigenerazione e temperature superiori ai 300°C . Per questi catalizzatori l'avvelenamento da SO_2 sembra essere di tipo reversibile, anche se a temperature e condizioni più favorevoli per il $1.5\text{Mg}8.5\text{Ba}-1\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

E. Capacità di Accumulo e Rigenerabilità. Tramite questo tipo di prova è stato possibile ipotizzare e verificare il meccanismo della riduzione. I catalizzatori ottenuti per impregnazione con la soluzione acquosa di $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ hanno mostrato un'elevata capacità di accumulo. Questa è maggiore per il campione bimetallico (Ba-Mg) a $T < 300^\circ\text{C}$, mentre per il riferimento è maggiore per $T > 300^\circ\text{C}$. Per ambedue i catalizzatori è evidente la formazione di ammoniaca, che potrebbe essere utilizzata come un indice che la riduzione dei nitrati accumulati è arrivata al termine e che il tempo ottimale per la riduzione è stato raggiunto o superato.

Per evitare la formazione di NH_3 , sul catalizzatore di riferimento, è stata variata la concentrazione del riducente e la temperatura in modo da permettere alle specie adsorbite sulla superficie e nel bulk di poter raggiungere il Pt prima che l'ambiente diventi troppo riducente e quindi meno selettivo.

La presenza di CO_2 riduce fortemente la formazione di NH_3 ; probabilmente perché la CO_2 , occupando i siti degli elementi alcalino-terrosi lontani dal Pt, impedisce ai nitriti/nitrati o all' H_2 attivato di percorrere "elevate" distanze prima di reagire, aumentando così le possibilità di una riduzione più breve e più selettiva.

F. Tempo di Riduzione. Si è migliorata la comprensione del ruolo svolto dalla concentrazione dell'agente riducente e dell'effetto della durata della fase riducente. Una durata troppo breve porta, nel lungo periodo, alla saturazione dei siti attivi, un eccesso alla formazione di NH_3 . Attraverso queste ultime prove è stato possibile formulare un meccanismo di reazione, in particolare della fase riducente.

G. Meccanismo di Riduzione. La mobilità dei reagenti, nitriti/nitrati o H_2 attivato è un elemento fondamentale nel meccanismo della riduzione. La vicinanza tra i siti di accumulo e quelli redox è determinante per il tipo di prodotti che si possono ottenere. La diminuzione della concentrazione del riducente o l'aumento della temperatura concede maggiore tempo o energia alle specie adsorbite sulla superficie o nel bulk per migrare e reagire prima che l'ambiente diventi troppo riducente e quindi meno selettivo.

7 BIBLIOGRAFIA

7.1 INTRODUZIONE (CAP. 2)

- [1] C.A. Stern, R.W. Boubel, D.B. Turner, and D.L. Fox (1984): *Fundamentals of air pollution*, 2nd Ed. – Academic Press.
- [2] R. Railey, H.M. Clarke, J.P. Ferris, and R.L. Strong (1978): *Chemistry of the environment*, Academic Press.
- [3] R.R. Stewart, Department of Oceanography, Texas A&M University, Atmospheric Structure and Pollution Sources, <http://oceanworld.tamu.edu/resources/oceanography-book/atmosphere.html>.
- [4] Rete Nazionale delle Autorità Ambientali e delle Autorità della Programmazione dei Fondi Strutturali Comunitari 2000-2006. *Linee guida per la Valutazione intermedia dei Programmi Operativi del Quadro Comunitario di Sostegno 2000-2006* (2002).
- [5] World Health Organization, United Nations Environmental Programme, Istituto di Ingegneria Sanitaria del Politecnico di Milano (1979), *Principles and Guidelines for Discharge of the Waste into the Marine Environment*.
- [6] K. Wark, and C.F. Warner, (1983): *Air Pollution*, Harper & Row Pub.
- [7] F. Ramade: *Éléments d'écologie. Ecologie fondamentale* (1994), McGraw Hill, Paris, 403.

- [8] P.J. Maroulis, A.L. Torres, A.B. Goldberg, and A.R. Bandy, J. Geophys. Res 85 (1980), 7345.
- [9] Y.B. Zeldovich, Acta Physico-Chem. URSS, 21 (1986), 577.
- [10] U.S. Dept. Of Healt, Education and Welfare, Control Techniques for Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources, 3-1 e 4-2.
- [11] H.Glick, J.J.Klien, and W.Squire, J. Chem. Phys., 27 (1957), 850.
- [12] G. Centi, S. Perathoner, Appl. Catal. A 132 (1995), 179.
- [13] S. Snyder, and D. Bredt, Pour la Science, 177 (1992), 70.
- [14] M. Chiron, Stud. Surf. Sci. Catal., 30 (1997), 1.
- [15] J.N. Armor, Appl. Catal. B, 1 (1992), 221.
- [16] Y. Konda, T. Kitada, M. Koike S. Kawakami, and Y. Makino, Geophys. Res., 98 (1993), 20527.
- [17] C.A. Stern, R.W. Boubel, D.B. Turner, and D.L. Fox, *Fundamentals of air pollution* 2nd Ed. (1984), Academic Press.
- [18] R. Guderian, *Air pollution by photochemical oxidation* (1985), Springer, Berlin.
- [19] V. Poluzzi, M. Deserti, S. Fuzzi, *Ozono e smog fotochimico* (1998), Maggioli, Rimini.
- [20] H. Bosh, and F. Janssen, Catal. Today, 2 (1988), 369.

- [21] S.E. Manahan, *Chimica dell'Ambiente* (2000), Piccin, Padova.
- [22] <http://www.eduspace.esa.int>
- [23] <http://www.eea.europa.eu>
- [24] <http://www.acidrain.org>
- [25] J.E. Hansen, R. Ruedy, M. Sato, M. Imhoff, W. Lawrence, D. Easterling, T. Peterson, and T. Karl, *J. Geophys. Res.*, 106 (2001), 23947.
- [26] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), *Climate Change—The IPCC Scientific Assessment*, 1990. In: Houghton, J.T., Jenkins, G.J., Ephraums, J.J. (Eds.), Cambridge University Press, New York.
- [27] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), *Climate Change—Radiative Forcing of Climate Change and an Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*, 1994. In: Houghton, J.T., Meira Filho, L.G., Bruce, J., Lee, H., Callander, B.A., Haites, E., Harris, N., Maskell, K. (Eds.), Cambridge University Press, New York.
- [28] I.L. Karol, *Meteorologia i Hidrologia* 11 (1996), 5.
- [29] Trends'93. A compendium of data on global change. CDIAC ORNL, Oak Ridge, (1994), Tennessee, USA.
- [30] V.A. Frolkis, I.L. Karol, and A.A. Kiselev, *Ecol. Indic.* 2 (2002), 109.

- [31] D.J.Wuebbles. A theoretical analysis of the past variations in global atmospheric composition and temperature structure. LLNL Rep. UCRL (1983), 53423, Livermore.
- [32] F. Carcano, I. Dones, e T. Toppi, Tesi di Laurea (2005), Politecnico di Milano.
- [33] <http://www.unionepetrolifera.it>.
- [34] T. Kreuzer, E.S. Lox, D. Lindner, and J. Leyrer, Catal. Today, 29 (1996), 17.
- [35] P. Degobert, Automobiles and Pollution, Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, PA, 1995.
- [36] K.M. Adams, J.V. Cavataio, and R.H. Hammerle, Appl. Catal. B 10 (1996), 157.
- [37] A. Obuchi, I. Kaneko, J. Oi, A. Ohi, A. Ogata, G.R. Bamwenda, and S. Kushiya, Appl. Catal. B 15 (1998), 37.
- [38] M. Iwamoto, H. Yahiro, H.K. Shin, M. Watanabe, J. Guo, M. Konno, T. Chikahisa, and T. Murayama, Appl. Catal. B 5 (1994), L1.
- [39] P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, G. Minelli, G. Moretti, and P. Porta, Catal. Today 26 (1995), 33.
- [40] F. Oudet, P. Courtine, A. Vejun, J. Catal. 114 (1988), 112.
- [41] T. Horiuchi, Y. Teshima, T. Osaki, T. Sugiyama, K. Suzuki, and T. Mori, Catal. Lett. 62 (1999), 107.

- [42] F. Mizukami, K. Maeda, M. Watanabe, K. Masuda, T. Sano, and K. Kuno, in: A. Crucg (Ed.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, vol. II, Elsevier, Amsterdam, (1991), 557.
- [43] L.L. Murrell, and S.J. Tauster, in: A. Crucg (Ed.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, vol. II, Elsevier, Amsterdam, (1991), 547.
- [44] N.A. Koryabkina, R.A. Shkrabina, V.A. Ushakov, M. Lausberg, and F. Keptein, *Z.R. Ismagilov, Kinet. Catal.* 38 (1997), 112.
- [45] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, D.A. Arendarskii, and N.V. Shikina, in: N. Kruse, A. Frennet, J.M. Bastin (Eds.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, vol. IV, Elsevier, Amsterdam, (1998), 507.
- [46] R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kaspar, M. Graziani, J.M. Gatica, S. Bernal, and A. Gomez Herrero, *Chem. Commun.* (2000), 2167.
- [47] A. Piras, A. Trovarelli, and G. Dolcetti, *Appl. Catal. B* 28 (2000), L77.
- [48] S. Matsumoto, *Catal. Today* 90 (2004), 183.
- [49] M. Nonnenmann, *SAE Technical Paper* 850131, (1985).
- [50] S.T. Gulati, *SAE Technical Paper* 850130, (1985).
- [51] H. Bode (Ed.), *Materials Aspects in Automotive Catalytic Converters*, Wiley/VCH, Weinheim, Germany, (2002), 1.

- [52] R.M. Heck, and R.J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1995), 1.
- [53] S.T. Gulati, in: A. Crucg (Ed.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, vol. II, Elsevier, Amsterdam, (1991), 481.
- [54] J.R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, London, 1975.
- [55] F. Oudet, P. Courtine, and A. Vejun, *J. Catal.* 114 (1988), 112.
- [56] T. Horiuchi, Y. Teshima, T. Osaki, T. Sugiyama, K. Suzuki, and T. Mori, *Catal. Lett.* 62 (1999), 107.
- [57] H.S. Gandhi, A.G. Piken, M. Shelef, and R.G. Delosh, *SAE Technical Paper 760201*, (1976).
- [58] K.C. Taylor, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis—Science and Technology*, Springer, Berlin, (1984), 119.
- [59] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, and G. Dolcetti, *Catal. Today* 50 (1999), 353.
- [60] K.C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993), 457.
- [61] S.H. Oh, G.B. Fisher, J.E. Carpenter, and D.W. Goodman, *J. Catal.* 100 (1986), 360.
- [62] K.C. Taylor, and J.C. Schlatter, *J. Catal.* 63 (1980), 53.

- [63] J.G. Nunan, W.B. Williamson, H.J. Robota, and M.G. Henk, SAE Technical paper 950258 (1995).
- [64] S. Ichihara, H. Onoda, G.T. Garr, D. Psaras, B.H. Engler, E.S. Lox, K. Ostgathe, T. Ohata, and K. Tsuchitani, SAE Technical paper 940928 (1994).
- [65] A. Punke, U. Dahle, S.J. Tauster, H.N. Rabinowitz, and T. Yamada, SAE Technical paper 950255 (1995).
- [66] E.S.J. Lox, and B.H. Engler, in: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), *Environmental Catalysis*, Wiley/VCH, Weinheim, Germany, (1999), 1.
- [67] G.W. Graham, H.W. Jen, W. Chun, and R.W. McCabe, *J. Catal.* 182 (1999), 228.
- [68] X.M. Song, and A. Sayari, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996), 329.
- [69] M. Waqif, P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, G. Blanchard, and O. Touret, *Appl. Catal. B* 11 (1997), 193.
- [70] S.H. Overbury, D.R. Mullins, D.R. Huntley, and L. Kundakovic, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), 11308.
- [71] A.E. Nelson, J. Yip, and K.H. Schulz, *Appl. Catal. B* 30 (2001), 375.
- [72] A.F. Diwell, R.R. Rajaram, H.A. Shaw, and T.J. Truex, in: A. Crucg (Ed.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, vol. II, Elsevier, Amsterdam, (1991), 139.

- [73] P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, G. Blanchard, V. Visciglio, and O. Touret, *Appl. Catal. B* 13 (1997), 265.
- [74] S. Hilaire, S. Sharma, R.J. Gorte, J.M. Vohs, and H.W. Jen, *Catal. Lett.* 70 (2000), 131.
- [75] T. Luo, J.M. Vohs, and R.J. Gorte, *J. Catal.* 210 (2002), 397.
- [76] R.M. Heck, R.J. Farrauto, *Appl. Catal. A* 221 (2001), 443.
- [77] D.S. Lafyatis, G.P. Ansell, S.C. Bennett, J.C. Frost, P.J. Millington, R.R. Rajaram, A.P. Walker, and T.H. Ballinger, *Appl. Catal. B* 18 (1998), 123.
- [78] J.P. Cuif, G. Blanchard, O. Touret, A. Seigneurin, M. Marcz, and E. Quéméré, SAE Technical paper 970463, 1997.
- [79] L.A. Petrov, *Stud. Surf. Sci. Catal. C* 130 (2000), 2345.
- [80] K. Kollmann, J. Abthoff, W. Zahn, H. Bischof, and J. Göhre, SAE Technical paper 940472 (1994).
- [81] T. Ma, N. Collins, and T. Hands, SAE Technical paper 920400 (1992).
- [82] I. Amon-Meziere, F. Castagna, M. Prigent, and A. Pentenero SAE Technical paper 950932 (1995).
- [83] K.H. Góck, E. Lox, A. Schofer-Sindlinger, T. Kreuzer, and R.S. Muniz, SAE-Brasil paper 942419 (1994).
- [84] S.H. Oh, P.J. Mitchell, and R.M. Siewert, *J. Catal.* 132, (1991), 287.

- [85] C.F. Cullis, and B.M. Willat, J. Catal 83, (1983), 17.
- [86] L. Conti, G.P. Saroglia, R. van Yperen, A.M. Stamatelos, and G.C. Koltsakis, ATA Conference on Alternative and Bio Fuels: Production and Use, Lecce, Italy (1996).
- [87] W.B. Clemmens, M.A. Sabourin, and T. Rao, T., SAE Technical paper 900062 (1990).
- [88] J. Hansen, OBD in a European context, in Proc. 1st Int. Conf. on Control and Diagnostics in Automotive Applications, Genova, Italy (1996).
- [89] G.B. Fisher, J.R. Theis, M.V Casarella, and S.T. Mahan, SAE Technical paper 931034 (1993).
- [90] Y. Shimashaki, H. Kato, H. Muramatsu, T. Teshirogi, T. Aoki, A. Saito, and G. Rodrigues, SAE Technical paper 960342 (1996).
- [91] E. Haeefe, U. Schoenauer, and W. Seeger, Automobil Technische Zeitschrift 95, Vol. 5 (1993).
- [92] W. Cai, and N. Collins, SAE Technical paper 910254 (1991).
- [93] J.R. Theis, SAE Technical paper 942058 (1994).
- [94] N. Collins, W. Cai, T. Ma, and D. Ball, SAE Technical paper 930938 (1993).
- [95] Sixth International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPOC6). Topic in Catalysis 30-31, (2004).

- [96] W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, and J.E. Parks II, Catal. Rev. 46, (2004), 163.
- [97] J.T. Kiehl, B.P. Briegleb, Science 260, 311 (1993).
- [98] K. Yoshiyuki, M. Shinichi, K. Tatsuyuki, S. Kouji, and O. Yoshitsugu, SAE Technical paper 010953 (2004).

7.2 BIBLIOGRAFIA (CAP. 3)

- [1] J. Kaspar, P. Fornasiero and N. Hockey, Catal. Today, 77 (2003), 419.
- [2] S. Matsumoto, Cattech. 4 (2000), 102.
- [3] W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, and J.E. Parks II, Catal. Rev. 46, 2 (2004), 163.
- [4] R. Burch, Catal. Rev. 46, 3-4 (2004), 271.
- [5] K. Katoh, T. Kihara, T. Asanuma, M. Gotoh, and N. Shibaki, Toyota Technol. Rev. 44 (1995), 27.
- [6] T. Nakazono, and T. Okabe, Jpn Patent Appl. JP 045,752 (2000).
- [7] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, and S. Matsumoto, Catal. Tod. 27 (1996), 63.
- [8] W. Bögner, M. Krämer, B. Krutzsch, S. Pischinger, and D. Voigtländer, G. Wenninger, Appl. Catal. B 7 (1995), 153.
- [9] S. Matsumoto, Catal. Today 29 (1996), 43.

- [10] S. Matsumoto, *Catal. Today* 90 (2004), 183.
- [11] H. Ohtsuka, and T. Tabata, *Appl. Catal. B* 29 (2001), 177.
- [12] H. Ohtsuka, *Appl. Catal. B* 33 (2001), 325.
- [13] A. Amberntsson, E. Fridell, and M. Skoglundh, *Appl. Catal. B* 46 (2003), 429.
- [14] S. Salasc, M. Skoglundh, and E. Fridell, *Appl. Catal. B* 36 (2002), 145.
- [15] E. Xue, K. Seshan, and J.R.H. Ross, *Appl. Catal. B* 11 (1996), 65.
- [16] P. Denton, A. Giroir, H. Priliaud, and M. Primet, *J. Catal.* 189 (2000), 410.
- [17] J.H. Lee, and H.H. Kung, *Catal. Lett.* 51 (1998), 1.
- [18] T. Kobayashi, T. Yamada, and K. Kayano, K. SAE Technical Paper 970745.
- [19] H. Huang, R. Long, and R. Yang, *Energy Fuels* 15 (2001), 205.
- [20] S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Appl. Catal. B* 19 (1998), 209.
- [21] S. Hodjati, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Appl. Catal. B*, 27 (2000), 177.
- [22] G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, F. Prinetto, G. Ghiotti, and G. Centi, *Catal. Today* 75 (2002), 421.

- [23] F. Rodrigues, L. Juste, C. Potvin, J.F. Tempere, G. Blanchard, and G. Djega-Mariadassou, *Catal. Lett.* 72 (2001), 59.
- [24] H. Mahzoul, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Appl. Catal. B* 20 (1999), 47.
- [25] E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson, and M. Skoglundh, *Catal. Lett.* 66 (2000), 71.
- [26] E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson, and G.J. Smedler, *J. Catal.* 183 (1999), 196.
- [27] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, and K. Kasahara, *Catal. Today* 27 (1996), 63.
- [28] J. Anderson, A. Paterson, M. Fernandez-Garcia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000), 1331.
- [29] D. James, E. Fourré, M. Ishii, and M. Bowker, *Appl. Catal. B* 45 (2003), 147.
- [30] L. Liotta, A. Macaluso, G. Arena, M. Livi, G. Centi, and G. Deganello, *Catal. Today* 75 (2002), 439.
- [31] B. Westerberg, and E. Fridell, *J. Mol. Catal. A* 165 (2001), 249.
- [32] X. Li, M. Meng, P. Lin, Y. Fu, T. Hu, Y. Xie, and J. Zhang, *Topics Catal.* 22 (2003), 111.
- [33] N.W. Cant, M.J. and Patterson, *Catal. Today*, 73 (2002), 271.
- [34] C. Hess, and J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 6358.

- [35] J. Despres, M. Koebel, O. Krocher, M. Elsener, and A. Wokaun, *Appl. Catal. B* 43 (2003), 389.
- [36] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, and P. Forzatti, *Catal. Today*, 75 (2002), 431.
- [37] F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, and P. Forzatti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003), 4428.
- [38] I. Nova, L. Castoldi, F. Prinetto, G. Ghiotti, L. Lietti, E. Tronconi, and P. Forzatti, *J. Catal.* 222 (2) (2004), 377.
- [39] I. Nova, L. Lietti, L. Castoldi, E. Tronconi, and P. Forzatti, *J. Catal.* 239 (2006), 244.
- [40] P. Forzatti, L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, and E. Tronconi, *Catal. Today* 117 (2006), 316.
- [41] H. Mahzoul, P. Gilot, J.-F. Brillhac, and B. Stanmore, *Topics Catal.* 16/17 (2001), 293.
- [42] F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, and P. Forzatti, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), 12732.
- [43] P. Schmitz, and R. Baird, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), 4172.
- [44] L. Olsson, E. Fridell, M. Skoglundh, and B. Andersson, *Catal. Today* 73 (2002), 263.
- [45] A. Paterson, D. Rosenberg, J. Anderson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 138 (2001), 429.

- [46] M. Piacentini, M. Maciejewski, and A. Baiker, *Appl. Catal. B* 59 (2005), 187.
- [47] M. Piacentini, M. Maciejewski, and A. Baiker, *Appl. Catal. B* 60 (2005), 265.
- [48] M. Piacentini, M. Maciejewski, and A. Baiker, *Appl. Catal. B* 66 (2006), 126.
- [49] M. Piacentini, M. Maciejewski, and A. Baiker, *Top. Catal.* 42–43 (2007), 55.
- [50] L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, and P. Forzatti, *Catal. Today* 96 (2004), 43.
- [51] C.M.L. Scholz, V.R. Gangwal, M.H.J.M. de Croon, and J.C. Schouten, *J. Catal.* 245 (2007), 215.
- [52] L. Olsson, E. Fridell, *J. Catal.* 210 (2002), 340.
- [53] S. Poulston, and R. Rajaram, *Catal. Today* 81 (2003), 603.
- [54] E. Fridell, H. Persson, L. Olsson, B. Westerberg, A. Amberntsson, and M. Skoglundh, *Top. Catal.* 16/17 (2001), 133.
- [55] G. Arena, A. Bianchini, G. Centi, and F. Vazzana, *Topics Catal.* 16/17 (2001), 157.
- [56] P. Engstrom, A. Amberntsson, M. Skoglundh, E. Fridell, and G. Smedler, *Appl. Catal. B* 22 (1999), L241.
- [57] J. Coronado, J.J. Anderson, *J. Mol. Catal. A* 138 (1999), 83.

- [58] Y. Li, S. Roth, J. Dettling, and T. Beutel, *Topics Catal.* 16/17 (2001), 139.
- [59] A. Amberntsson, M. Skoglundh, S. Ljungstron, and E. Fridell, *J. Catal.* 217 (2003), 253.
- [60] A. Amberntsson, M. Skoglundh, M. Jonsson, and E. Fridell, *Catal. Today* 73 (2002), 279.
- [61] P. Fanson, M. Horton, W. Delgass, and J. Lauterbach, *Appl. Catal. B* 46 (2003), 393.
- [62] K. Yamazaki, T. Suzuki, N. Takahashi, K. Yokota, and M. Sugiura, *Appl. Catal. B* 30 (2001), 459.
- [63] D. Dou, J. Baland, SAE Technical Paper 2002-01-0734.
- [64] J. Breen, M. Marella, C. Pistarino, and J. Ross, *J. Catal. Lett.* 80 (2002), 123.
- [65] S. Kikuyama, I. Matsukuma, R. Kikuchi, K. Sasaki, and K. Eguchi, *Appl. Catal. A* 226 (2002), 23.
- [66] K. Eguchi, and T. Hayashi, *Catal. Today* 45 (1998), 109.
- [67] P.-H. Han, Y.-K. Lee, S.-M. Han, and H.-K. Rhee, *Topics Catal.* 16/17 (2001), 165.
- [68] F. Basile, G. Fornasari, A. Grimandi, M. Livi, and A. Vaccari, *Appl. Catal. B* 69 (2006), 59.

- [69] F. Basile, G. Fornasari, A. Gambatesa, M. Livi, and A. Vaccari, *Catal. Today* 119 (2007), 59.
- [70] F. Basile, A. Gambatesa, G. Fornasari, M. Livi, and A. Vaccari, *Top. Catal.* 42 (2007), 165.
- [71] Todd J. Toops, D. Barton Smith, and W.P. Partridge, *Catal. Today* 114 (2006), 112.
- [72] O. Monticelli, R. Loenders, P. Jacobs, and J. Martens, *Appl. Catal. B* 21 (1999), 215.
- [73] B.-H. Jang, T.-H. Yeon, H.-S. Han, Y.-K. Park, and J.-E. Yie, *Catal. Lett.* 77 (2001), 21.
- [74] B.A. Silletti, R.T. Adams, S.M. Sigmon, A. Nikolopoulos, J.J. Spivey, and H.H. Lamb, *Catal. Today* 114 (2006), 64.
- [75] G. Fornasari, R. Glöckler, M. Livi, A. Vaccai, *Appl. Clay Sci.* 29 (2005), 258.
- [76] G. Centi, G. Fornasari, C. Gobbi, M. Livi, F. Trifirò, A. Vaccai, *Catalysis Today* 73 (2002), 287.
- [77] H. Cheng, G. Chen, S. Wang, D. Wu, Y. Zhang, H. Li, *Korean J. Chem. Eng.* 21 (2004), 595.
- [78] R Mital, J. Li, B. Stroia, R. Yu, J Anderson, and K. Howden, *SAE Technical Paper* (2003) 2003-01-0041.
- [79] C. Sedlmair, K. Seshan, A. Jentys, and J. Lercher, *Catal. Today* 75 (2002), 413.

- [80] S. Balcon, C. Potvin, L. Salin, J.F. Tempere, and G. Djega-Mariadassou, *Catal. Lett.* 60 (1999), 39.
- [81] S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai, and N. Miyoshi, *Appl. Catal. B* 25 (2000), 115.
- [82] J. Li, J. Theis, W. Chun, C. Goralski, R. Kudla, W. Watkins, and R. Hurley, *SAE Technical Paper* (2002) 2001-01-2503.
- [83] J. Theis, J. Li, J. Ura, and R. Hurley, *SAE Technical Paper* (2002) 2002-01-0733.
- [84] M. Brogan, R. Brisley, A. Walker, D. Webster, W. Boegner, N. Fekete, M. Kramer, B. Krutzsch, and D. Voigtlander, *SAE Technical Paper* (1995) 952490.
- [85] M. Bouchez, J.B. Dementhon, I. Messaoudi, M. Guyon, and R. Noirot, *SAE Technical Paper* (2001) 2001-01-1934.
- [86] K. Nakanishi, S. Iguchi, T. Inoue, K. Kato, T. Kihara, H. Muraki, and H. Nohira, *Eur. Patent Appl.* 0,573,672 (1993).
- [87] J. S. Hepburn, E. Thanasiu, D.A. Dobson, and W.L. Watkins, *SAE Technical Paper* (1996) 962051.
- [88] M. Takeuchi, and S. Matsumoto, *Top. Catal.* 28 (2004) 151.
- [89] L.J. Gill, P.G. Blakeman, M.V. Twigg, and A.P. Walker, *Top. Catal.* 28 (2004) 157.
- [90] R. Weast, Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Ed.; CRC Press, LLC 1975–1976.

- [91] A. Fritz, and V. Pitchon, *Appl. Catal. B* 13 (1997) 1.
- [92] A. Amberntsson, H. Persson, P. Engström, and B. Kasemo, *Appl. Catal. B* 31 (2001), 27.
- [93] W.S. Epling, G.C. Campbell, J.E. Parks, *Catal. Lett.* 90 (2003), 45.
- [94] W.S. Epling, J.E. Parks, G.C. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, and L.E. Campbell, *Catal. Today* 96 (2004), 21.
- [95] R.G. Tonkyn, R.S. Disselkamp, and C.H.F. Peden, *Catal. Today* 114 (2006), 94.
- [96] C.M.L. Scholz, V.R. Gangwal, M.H.J.M. de Croon, and J.C. Schouten, *Appl. Catal. B* 71 (2006), 143.
- [97] H. Abdulhamid, E. Fridell, and M. Skoglundh, *Top. Catal.* 30/31 (2004), 161.
- [98] K. Yamazaki, N. Takahashi, H. Shinjoh, and M. Sugiura, *Appl. Catal. B* 53 (2004), 1.
- [99] N. Macleod, and R.M. Lambert, *Appl. Catal. B* 35 (2002), 269.
- [100] P. Jozsa, E. Jobson, and M. Larsson, *Top. Catal.* 30/31, (2004), 177.
- [101] J.-S. Choi, W.P. Partridge, W.S. Epling, N.W. Currier, and T.M. Yonushonis, *Catal. Today* 114 (2006), 102.
- [102] D.C. Chambers, D.E. Angove, and N.W. Cant, *J. Catal.* 204 (2001), 11.

- [103] N.W. Cant, D.C. Chambers, and I.O.Y. Liu, *Catal. Today* 93–95, (2004), 761.
- [104] R.G. Tonkyn, R.S. Disselkamp, and C.H.F. Peden, *Cat. Today* 114 (2006), 94.
- [105] I. Nova, L. Lietti, L. Castoldi, E. Tronconi, and P. Forzatti, *J. Catal.* 239 (2006), 244.
- [106] A. Hornung, D. Zemlyanov, M. Muhler, and G. Ertl, *Surf. Sci.* 600 (2006), 370.
- [107] L. Cumaranatunge, S.S. Mulla, A. Yezerets, N.W. Currier, W.N. Delgass, and F.H. Ribeiro, *J. Catal.* 246 (2007), 29.
- [108] A. Lindholm, N.W. Currier, E. Fridell, A. Yezerets, and L. Olsson, *Appl. Catal. B* 75 (2007), 78.
- [109] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, and P. Forzatti, *Top. Catal.* 42–43 (2007), 21.
- [110] T. Lesage, C. Verrier, P. Bazin, J. Saussey, S. Malo, C. Hedouin, G. Blanchard, and M. Daturi, *Top. Catal.* 30/31, (2007), 31.
- [111] D.R. Monroe, M.H. Krueger, D.D. Eck, and M.J. D’Aniello Jr. in: *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, A. Crucq, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 71, Elsevier, Amsterdam, Holland, 1991, 593.
- [112] T. Nakatsuji, R. Yasukawa, K. Tabata, T. Sugaya, K. Ueda, and M. Niwa, *SAE Technical Paper Series* 980932 (1998).

- [113] D.R. Lide in: Handbook of Chemistry and Physics 77th ed., CRC, Boca Raton, 1996, p. 4.
- [114] A. König, G. Herding, B. Hupfeld, T. Richter, and K. Weidmann, Top. Catal. 16/17, (2001), 23.
- [115] C. Courson, A. Khalfi, H. Mahzoul, S. Hodjati, N. Moral, A. Kiennemann, and P. Giliot, Catal. Comm. 3 (2002), 471.
- [116] S. Poulston, and R. Rajaram, Catal. Today 81 (2003), 603.
- [117] S. Elbouazzaoui, E.C. Corbos, X. Courtois, P. Marecot, and D. Duprez, Appl. Catal. B 61 (2005), 236.
- [118] G. Baldi, A. Barzanti, and M. Bitossi, PCT WO/076521 A1 (2003), Colorobbia Italia S.p.A..
- [119] F. Fiévet, M. Figlarz, and J.P. Lagier, EP 0113281 (1982), Univ. Paris VH.
- [120] C. Feldmann, and H.O. Jungk, J. Mater. Sci. 37 (2002), 3251.
- [121] C. Feldmann, and C. Metzmacher, J. Mater. Chem. 11 (2001), 2603.
- [122] F. Fievet, "Polyol Process", Surfactant Science Series 92, (Fine Particles) (2000), 460.
- [123] P.Y. Silvert, R. Herrera-Urbina, and K. Tekaia-Elhsissen, J. Mater. Chem. 7 (1997), 293.
- [124] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, and F. Villain, J. Sol-Gel Sci. Tech. 26 (2003), 261.

- [125] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 11, (1991), 173.
- [126] A.A. Bhattacharya, G.M. Woltermann, J.S. Yoo, A. Karch, and W.E. Cormier, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988), 1356.
- [127] J.S. Yoo, A.A. Bhattacharyya, C.A. Rodlowsky, and A. Karch, *Appl. Catal. B* 1 (1992), 169.
- [128] A. Corma, A.E. Palomares, and F. Rey, *Appl. Catal. B* 4 (1994), 29.
- [129] A. Corma, A.E. Palomares, F. Rey, and F. Marquez, *J. Catal.* 170 (1997), 140.
- [130] M. Gazzano, B. Montanari, and A. Vaccari, *Actas XV Simp. Iberoam. Catalisis* in: E. Herrero, O. Annunziata, C. Perez, Eds. Univ. Nac. Cordoba, Vol. 3, (1996), 1967, Cordoba (Arg).
- [131] B. Montanari, A. Vaccari, M. Gazzano, P. Käßner, H. Papp, J. Pázel, R. Dziembai, W. Makowsky, and T. Lojewsky, *Appl. Catal. B* 13 (1997), 205.
- [132] M. Trombetta, G. Ramis, G. Busca, B. Montanari, and A. Vaccari, *Langmuir* 13 (1997), 4628.
- [133] I.J. Shannon, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, T. Maschmeyer, A.M. Waller, A.E. Palomares, A. Corma, A.J. Dent, and G.N. Greaves, *J. Chem. Soc.* 92 (1996), 4331.
- [134] S. Kannan, and C.S. Swamy, *Appl. Catal. B* 3 (1994), 109.
- [135] G. Centi, A. Galli, B. Montanari, S. Perathoner, and A. Vaccari, *Catal. Today* 35 (1997), 113.

- [136] J.N. Armor, T.A. Braymer, T.S. Farris, Y. Li, F.P. Petrocelli, E.L. Weist, S. Kannan, and C.S. Swamy, *Appl. Catal. B* 7 (1996), 397.
- [137] S. Kannan, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998), 347.
- [138] F. Cavani, and F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991), 173.
- [139] A. Vaccari, *Catal. Today* 41 (1998), 53.
- [140] A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 14 (1999), 161.
- [141] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijin, and J.A. Moulijn, *Catal. Lett.* 60 (1999), 133.
- [142] F. Trifirò. and A. Vaccari in: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, Pergamon, Vol. 7, Oxford U.K. (1996), 251.
- [143] V. Ribes, and M.A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999), 61.
- [144] O. Clause, M. Gazzano, F. Trifirò, A. Vaccari, and L. Zatorski, *Appl. Catal.* 73 (1991), 217.
- [145] A. de Roy, C. Forano, K. El Malky, and J. P. Besse in: M. L. Occelli, H. E. Robson, Reinhold, Vol.2, New York U.S.A., 1992, 108.
- [146] M. Livi, *Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna, Bologna* (2000).
- [147] A. Calciolari, *Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna, Bologna* (2000).

- [148] C. Gobbi, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna, Bologna (2001).
- [149] V. Rosetti, Tesi di Laurea, Università degli studi di Bologna, Bologna (2002).
- [150] F. Tinti, Tesi di Laurea, Università degli studi di Bologna, Bologna (2002).
- [151] M. Moruzzi, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna (2003).
- [152] A. Grimandi, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna (2004).
- [153] C. Barbieri, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna (2004).
- [154] S. Morandi, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Torino (2002).

7.3 PARTE SPERIMENTALE (CAP. 4) e RISULTATI E DISCUSSIONE (CAP. 5)

- [1] G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, F. Prinetto, G. Ghiotti, G. Centi, Catal. Today 75 (2002), 421.
- [2] G. Centi, G. Fornasari, C. Gobbi, M. Livi, F. Trifirò, A. Vaccari, Catal. Today 73 (2002), 287.
- [3] M. Livi, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna, Bologna (2000).

- [4] A. Calciolari, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna, Bologna (2000).
- [5] C. Gobbi, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna, Bologna (2001).
- [6] V. Rosetti, Tesi di Laurea, Università degli studi di Bologna, Bologna (2002).
- [7] F. Tinti, Tesi di Laurea, Università degli studi di Bologna, Bologna (2002).
- [8] M. Moruzzi, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna (2003).
- [9] A. Grimandi, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna (2004).
- [10] C. Barbieri, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna (2004).
- [11] G. Baldi, A. Barzanti, M. Bitossi, PCT WO/076521 A1 (2003), a Colorobbia Italia S.p.A.
- [12] Powder Diffraction File, Search Manual, Hanawalt Metod, Inorganic, (1991).
- [13] S. Brunauer, P.H. Hemmet, E.Teller; J. Amer.n Chem. Soc. 60 (1938), 309.
- [14] D.A. Skoog, and J.J. Leary, Chimica analitica strumentale IV ed., EdiSEE, Napoli (1995), 603.

- [15] K. Rahkamaa-Tolonen, Tesi di Dottorato, Åbo Akademi University, Finlandia (2001).
- [16] M. Piacentini, M. Maciejewski, and A. Baiker, *Appl. Catal. B* 59 (2005), 187.
- [17] M. Piacentini, M. Maciejewski, and A. Baiker, *Appl. Catal. B* 60 (2005), 265.
- [18] M. Piacentini, M. Maciejewski, and A. Baiker, *Appl. Catal. B* 66 (2006), 126.
- [19] M. Piacentini, M. Maciejewski, and A. Baiker, *Top. Catal.* 42–43 (2007), 55.
- [20] L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, and P. Forzatti, *Catal. Today* 96 (2004), 43.
- [21] S.A. Bocanegra, A.A. Castro, A. Guerrero-Ruíz, O.A. Scelza and S.R. de Miguel, *Chem. Eng. J.* 118 (2006), 161.
- [22] J.Y. Luo, M. Meng, Y.Q. Zha, Y.N. Xie, T.D. Hu, J. Zhang, and T. Liu, *Appl. Catal. B* 78 (2008), 38.
- [23] S.K. Kim and S. Kihm, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002), 1967.
- [24] M.J. Tiernan, and O.E. Finlayson, *Appl. Catal. B* 19 (1998), 23.
- [25] J.Z. Shyu, and K. Otto J. *Catal.* 115 (1989), 16.
- [26] R.W. McCabe, C. Wong, and H.S. Woot, *J. Catal.* 114 (1988), 354.

- [27] H.C. Yao, M. Sieg, and H.K. Plummer, *J. Catal.* 59 (1979), 365.
- [28] M.A. Aramendi', J.A. Beni'tez, V. Borau, C. Jime'nez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, and F. Urbano, *Langmuir* 15 (1999), 1192.
- [29] M.A. Aramendi', J.A. Beni'tez, V. Borau, C. Jime'nez, J.M. Marinas, J.M. Porras, J.R. Ruiz, and F. Urbano, *Colloids Surf. A* 225 (2003), 137.
- [30] K. Katoh, T. Kihara, T. Asanuma, M. Gotoh, and N. Shibaki, *Toyota Technol. Rev.* 44 (1995), 27.
- [31] T. Asanuma, S. Takeshima, T. Yamashita, T. Tanaka, T. Murai, and S. Iguchi, *SAE Technical Paper* 1999-01-3501, (1999).
- [32] Poulston, and R. Rajaram, *Catal. Today* 81 (2003), 603.
- [33] S. Elbouazzaoui, E.C. Corbos, X. Courtois, P. Marecot, and D. Duprez, *Appl. Catal. B* 61 (2005), 236.
- [34] S. Balcon, C. Potvin, L. Salin, J.F. Tempere, and G. Djega-Mariadassou, *Catal. Lett.* 60 (1999), 39.
- [35] H. Mahzoul, J.F. Brilhac, P. Gilot. *Appl. Catal. B* 20 (1999), 47.
- [36] E. Fridell, M Skoglundth, B. Westerberg, S. Johansson, G. Smedler, J. *Catal.* 183 (1999), 196.
- [37] G. Centi, G. Fornasari, C. Gobbi, M. Livi, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 73 (2002), 287.

- [38] F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, and P. Forzatti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003), 4428.
- [39] U. Tuttlies, V. Schmeißer, and G. Eigenberger, *Top. Catal.* 30/31, (2004), 187.
- [40] U. Tuttlies, V. Schmeißer, and G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004), 4731.
- [41] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, and E. Tronconi, *J. Catal.* 204 (2001), 175.
- [42] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, and P. Forzatti, *Catal. Today* 75 (2002), 431.
- [43] W.S. Epling, G.C. Campbell, J.E. Parks, *Catal. Lett.* 90 (2003), 45.
- [44] W.S. Epling, J.E. Parks, G.C. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, and L.E. Campbell, *Catal. Today* 96 (2004), 21.
- [45] N.W. Cant, and M.J. Patterson, *Catal. Lett.* 85, 3–4 (2003), 153.
- [46] W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, and J.E. Parks, *Catal. Rev.* 46 (2004), 163.
- [47] L. Olsson, M. Abul-Milh, H. Karlsson, E. Jobson, P. Thormaehlen, and A. Hinz, *Top. Catal.* 30/31 (2004) 85.

Se buone riflessioni abbiamo sollecitato codeste sono “.....come il sugo di tutta la storia. La quale se non v’è dispiaciuta affatto, vogliatene bene a chi l’ha scritta e anche un pochino a chi l’ha ispirata. Ma se in vece fossimo riusciti ad annoiarvi, credete che non s’è fatto apposta”.

RINGRAZIAMENTI

Forse i ringraziamenti che state per leggere Vi sembreranno numerosi, ma sono necessari come lo sono state le persone elencate in queste ultime pagine.

- ✧ Ringrazio il Professor ANGELO VACCARI che, dotato di straordinaria lungimiranza, ha scommesso su un “cavallo” che pochi davano per vincente. Con la sua competenza e disponibilità mi ha permesso di esprimere gran parte delle mie potenzialità.
- ✧ Ringrazio il gentilissimo Professor GIUSEPPE FORNASARI che ha avuto la pazienza di seguire le intricate vicende dell’impianto DeNO_x, costituite da qualche problema e da numerosi successi che hanno permesso di produrre articoli ed un brevetto.
- ✧ Un grazie anche a LUCA-FRANCESCO BASILE e a STEFANIA ALBONETTI, che con il loro eclettico pensiero mostravano sempre un punto di vista differente,
- ✧ Grazie anche agli altri “boss” del Dipartimento, il Professor FERRUCCIO TRIFIRÒ, che mi ha anche permesso di scrivere su Chimica e l’Industria, ed i Prof. FABRIZIO CAVANI e ALEJANDRO HOCHKOEPLER per i “pensieri in libertà”, ma anche alle signore dell’amministrazione Maria Rosa Donati e Grazia Zucchini,
- ✧ Ovviamente un grazie a tutti i compagni di laboratorio che in questi anni si sono susseguiti e che hanno reso l’ambiente lavorativo più leggero e più piacevole. In particolare Simone Albertazzi, Nicola Ballarini, Loris Giorgini, Silvia Luciani, Luca dal Pozzo e tanti altri.....,
- ✧ Un necessario e piacevole grazie a tutti i miei laureandi, Andrea, Carlotta, Valentina, Francesca, Christian e Antonio, che ho avuto il piacere di seguire nella loro trasformazione da “studenti” a “dottori”,
- ✧ Un particolare ringraziamento a tutti i ragazzi che, in modo differente, hanno condiviso con me questa lunga avventura universitaria da VERI AMICI; tra questi Valeria Greci, Marcello Moruzzi, Fabio Zaccarelli, Joseph Epoupa, Simone Anniballi, Monica Campagnoli e Guido Putti,

Lascio il Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali con l’augurio di poter proseguire la collaborazione con il Gruppo Sviluppo Processi, magari in un prossimo futuro.....
- ✧ Un ultimo e doveroso ringraziamento allo scomparso Prof. GIANFRANCO MORETTI che per primo mi ha avvicinato al fantastico universo della chimica appassionandomi allo studio di questa scienza,

Non sarò mai abbastanza riconoscente a coloro che hanno sempre avuto parole giuste e sagge (come loro sanno dare): i miei nonni ELENA, ISOTTA, VITTORIO e GINO. Quest'ultimo, in particolare, per gli innumerevoli insegnamenti e per essere stato il primo a darmi la fiducia e la stima che solo un adulto potevano guadagnare.

Non finirò mai di ringraziare i miei genitori FERNANDA e PASQUALE che con entusiasmo, speranza e partecipazione hanno seguito il percorso fin qui realizzato e che sicuramente sorveglieranno le prossime tappe della vita.

Ringrazio anche i miei fratelli STEFANO e DANIELE, che mi hanno sostenuto e sopportato in questi anni universitari e nella vita di tutti i giorni.

Adesso tocca a colei cui ho dedicato la mia tesi.

Un GRAZIE unico e speciale a DAMARIS, che, da ragazza particolare quale è, ha condiviso con me la mia intera vita universitaria, dandomi amore, coraggio e serenità prima dall'Estremo Oriente poi, trasferendosi in Italia, diventando la compagna della mia vita.....